N° d'ordre :
113

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert POINTEAU

1re *THÈSE*

Recherches sur les caractères physico-chimiques des produits initiaux de la réduction électrolytique des molécules conjuguées

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 15 Décembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. ROUSSET *Président*
CALAS, PACAULT, SOUCHAY *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1962, p. 815.

MISE AU POINT

ÉTUDE GÉNÉRALE DES FORMES THÉORIQUES DES POLAROGRAMMES,

par ROBERT POINTEAU.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 23.5.62.)

SOMMAIRE

La polarographie est actuellement une des méthodes d'analyse physicochimique les plus courantes. Son domaine d'application est assez étendu et les perfectionnements récents d'appareillage ont encore reculé la limite de sensibilité déjà grande de la méthode.

Un certain nombre d'études théoriques utilisent également les données de cette méthode.

L'interprétation des résultats expérimentaux est souvent possible par l'application de formules simples, mais il n'en est pas toujours ainsi. De plus, même dans les cas élémentaires, le mécanisme des phénomènes utilisés est complexe.

Nous avons pensé qu'une mise au point, tenant compte des progrès théoriques faits ces dernières années, serait utile pour la compréhension des phénomènes mis en cause.

I. — Position de la polarographie.

On sait que l'application d'une différence de potentiel continue V entre deux électrodes plongées dans une solution conductrice provoque, si elle est suffisamment élevée, des transformations chimiques à la surface de séparation : électrode-solution. Un courant prend naissance, dont l'intensité I peut être calculée simplement au moyen de la loi d'Ohm si les électrodes ne sont pas polarisées, c'est-à-dire si les interfaces ne sont pas modifiées par les produits des réactions.

L'absence de polarisation n'est qu'un cas particulier qui requiert une composition spéciale de la chaîne électrolytique et souvent une agitation de la solution. En général, les réactions électrochimiques produisent une modification au voisinage de l'interface électrode-solution. Ce peut être une formation d'alliage à la surface de l'électrode, une adsorption, une variation de la composition de l'électrolyte. La conséquence fondamentale de cette modification est l'apparition d'un gradient de potentiel électrochimique auquel vont s'opposer les phénomènes antagonistes de diffusion et de convection. Les mouvements des particules résultant satisferont en outre à la condition d'électroneutralité des solutions parce que toute répartition contraire à cette condition créerait des forces considérables qui provoqueraient un réarrangement immédiat. Du choix préalable des conditions expérimentales : nature des électrodes et de l'électrolyte, géométrie des électrodes, état d'agitation de l'électrolyte, résulte l'importance relative des phénomènes dont on vient de rappeler l'existence. En en tenant compte, on peut expliquer les expériences classiques et variées de l'électrolyse et en particulier justifier les multiples formes de la fonction $I = f(t)$ dans laquelle t désigne la durée de l'électrolyse.

Les conditions expérimentales de la polarographie visent essentiellement à obtenir à une électrode et à une seule un transport de particules qui soit uniquement dû à la diffusion.

Ces conditions sont les suivantes :

1. Une des électrodes, jouant ordinairement le rôle d'anode, est impolarisable. Il en résulte que la différence de potentiel entre cette électrode et la solution est indépendante de l'intensité du courant qui la traverse. On emploie souvent à cet effet une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium ou simplement une large surface de mercure. Le potentiel de la cathode sera exprimé en volts et noté V.e.c.s. ou V.Hg, suivant qu'il est mesuré par rapport à une anode au calomel saturé en chlorure de potassium ou par rapport à une simple anode en mercure.

2. L'autre électrode, ordinairement cathode, est une micro-électrode. L'intensité du courant reste ainsi faible et pour une courte durée d'électrolyse, il est permis de négliger l'influence de la convection.

Diverses réalisations en sont possibles mais des avantages pratiques font presque toujours préférer l'électrode à gouttes de mercure. Grâce à la forte surtension de l'hydrogène sur le mercure, la gamme d'emploi est élargie tandis que le régime d'écoulement par gouttes permet d'obtenir rapidement une valeur de l'intensité bien définie. Le calcul précisera ce point non évident. Afin d'éviter l'agitation de la solution, on réalise une cadence de gouttes comprise entre 3 et 6 secondes; cette valeur correspond à l'utilisation d'un capillaire de 5/100 de mm de diamètre alimenté sous pression de 30 à 60 cm de mercure. On a proposé de réserver le terme de polarographie au seul emploi de l'électrode à gouttes de mercure.

Si l'emploi d'une micro-électrode constituée par une petite surface plane et immobile d'un métal tel que le platine présente un intérêt pratique limité, il est par contre beaucoup plus facile d'étudier mathématiquement les phénomènes dans ce cas. L'étude directe d'une électrode sphérique en expansion conduit à des calculs très laborieux. Comme il est possible de retrouver au moyen d'une transformation simple due primitivement à Ilkovick les résultats relatifs à l'électrode à gouttes à partir des résultats relatifs à une électrode plane, les phénomènes seront d'abord mathématiquement étudiés dans ce cas, puis transposés.

3. Dans les conditions courantes, la solution contient un composé M, minéral ou organique, dont on est amené à étudier les réactions électrochimiques. La concentration de ce composé est comprise entre 10^{-2} et 10^{-6} mole/litre. Avec une concentration plus grande l'intensité est trop élevée pour que les phénomènes de convection et d'échauffement n'apparaissent pas. Avec une concentration plus faible, les phénomènes parasites : électroréduction des impuretés, courant d'origine électrostatique transporté par les gouttes, masquent le phénomène principal (courant condensateur). En outre, la solution contient un électrolyte ne donnant pas lieu à des réactions électrochimiques aux tensions appliquées. Sa concentration est environ cent fois supérieure à celle du composé R. Le rôle de cet électrolyte est d'abord d'assurer la conductibilité de la solution dans le cas où le composé M est une molécule organique. Lorsque la particule M est chargée, il a un rôle plus complexe qui sera précisé plus loin.

Quand les trois conditions énoncées sont satisfaites, le transport des particules M, dont la réduction provoque le courant observé, est uniquement assuré par diffusion.

4. Il faut cependant noter que l'apparition de phénomènes d'adsorption ou de phénomènes électrocinétiques à la micro-électrode peuvent parfois perturber le régime de la diffusion. Nous n'analyserons pas ici ces effets qui se traduisent par des irrégularités (maximums) dans les courbes expérimentales. Nous n'étudierons pas non plus les particularités bien connues du courant condensateur.

En polarographie, les conditions dont on a précisé le rôle étant réalisées, on trace la courbe :

$$I = f(V)$$

qu'on appelle polarogramme.

V est la différence de potentiel aux électrodes et peut être, à une constante près, assimilée au potentiel de la micro-électrode puisque l'anode est impolarisable et que la chute ohmique est en général négligeable.

L'étude théorique des différentes formes possibles de cette courbe est indispensable. On sait, en effet, qu'on détermine à partir de la courbe plusieurs grandeurs expérimentales et que celles-ci peuvent être reliées à des grandeurs physico-chimiques relatives à la particule réductible. Toutefois, ces relations varient avec la nature des réactions en jeu à la cathode, lesquelles influent aussi sur la forme des polarogrammes. Une étude théorique préliminaire des principales possibilités est donc nécessaire.

Dans l'enregistrement du polarogramme le potentiel varie d'une manière continue mais suffisamment lente pour qu'on puisse considérer qu'en chaque point de la courbe, le courant atteint la même valeur que si le potentiel y était constant. La méthode doit théoriquement être rangée dans les méthodes à potentiel constant.

Le problème initial est donc d'étudier dans les conditions de la polarographie, la fonction $I = f(t)$ pour toutes les valeurs possibles du potentiel.

La détermination de cette fonction exige d'abord l'étude du transfert des particules dont la réduction cause le passage du courant I.

Nous donnons à la fin de la première partie, les références des principaux mémoires dans lesquels nous avons trouvé des bases pour cette étude.

II. — Équations de transfert.

A. — *Équations générales du transfert d'une substance* M *réductible à la cathode.*

Le potentiel électrochimique d'une espèce chimique M chargée dans la phase α est égal par définition au travail nécessaire pour amener l'unité de masse de cette espèce d'un point infiniment éloigné où le champ électrique est nul jusque dans la phase α. On le notera $*_M^\alpha$ pour 1 mole.

En appelant Φ^α le potentiel électrique absolu de la phase α, z_M le nombre de charges portées par une

particule de M, affecté du signe + ou — suivant que la charge est positive ou négative, on peut écrire pour une mole de l'espèce M, qu'on suppose équipotentielle :

$$\overset{*}{\mu}{}_M^\alpha = \mu_M^\alpha + z_M \mathcal{F} \Phi^\alpha \qquad (1)$$

expression dans laquelle μ_M^α désigne le potentiel chimique de M dans la phase α.

En introduisant l'activité a de M, on peut décomposer μ_M^α et écrire :

$$\overset{*}{\mu}{}_M^\alpha = \mu^\alpha + \mathrm{RT\,Log}\, a_M^\alpha + z_M \mathcal{F} \Phi^\alpha \qquad (2)$$

Nous supposerons que les conditions réalisées sont telles qu'il ne se produit pas de réactions chimiques dans la phase, qu'on peut négliger l'influence de la pesanteur et celle de toute autre cause de transfert telle que l'agitation — hormis le champ électrique : ainsi μ^α sera traité comme une constante.

Dans le cadre ainsi délimité, cette formule est évidemment générale et applicable au cas des particules neutres en faisant $z_M = 0$.

A l'état d'équilibre, le potentiel électrochimique du constituant M a la même valeur en tous les points de la phase. Quand une tension est appliquée aux électrodes, la phase α n'est plus électriquement équipotentielle; de plus, les réactions qui se produisent éventuellement aux électrodes entraînent une modification de a_M^α. Un gradient de potentiel électrochimique s'établit sous l'action duquel le composé M va se déplacer. Nous admettrons que la vitesse de déplacement v est proportionnelle au gradient et dirigée en sens inverse.

Du point de vue de la mécanique, cette hypothèse admissible dans les conditions de la polarographie revient à supposer que le déplacement donne naissance à des forces antagonistes proportionnelles à la vitesse.

En nous limitant au cas d'une seule phase, nous écrirons donc en supprimant l'indice α et en supposant la température T constante :

$$\begin{aligned} v_M &= -\,z_M\, \mathbf{grad}\, \overset{*}{\mu}{}_M \\ &= -\,z_M\, (\mathrm{RT}\, \mathbf{grad}\, \mathrm{Log}\, a_M + z_M \mathcal{F}\, \mathbf{grad}\, \Phi) \end{aligned} \qquad (3)$$

Le flux du même composé en un point quelconque est par définition :

$$\begin{aligned} f_M &= C_M v_M = -\,C_M z_M\, \mathbf{grad}\, \overset{*}{\mu}{}_M \\ &= -\,C_M x_M (\mathrm{RT}\, \mathbf{grad}\, \mathrm{Log}\, a_M + z_M \mathcal{F}\, \mathbf{grad}\, \Phi) \end{aligned} \qquad (4)$$

C_M étant la concentration locale.

Une telle équation se rapporte donc à un transfert de matière sous l'influence combinée des forces électriques et des forces de diffusion. Les cas particuliers de la conduction par diffusion et de la conduction purement électrique correspondant pour le premier cas, soit à $z_M = 0$ (substance neutre), soit à $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \Phi = 0$ (champ électrique nul) et pour le dernier cas à $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, \mathrm{Log}\, a_M = 0$. Pour ne pas perdre de vue l'ensemble du phénomène physique, il faut noter que, en général, le déplacement d'une seule espèce est une cause de perturbations qui modifient les conditions primitivement imposées, par exemple le potentiel Φ, et que par suite il est souvent impossible de donner une solution rigoureuse aux problèmes de transfert.

B. — *Etude du transfert d'une substance* M *réductible à la cathode en présence d'électrolyte indifférent. Formule de l'intensité du courant.*

Nous poserons maintenant que le potentiel appliqué est tel qu'un composé M réagisse à la cathode suivant le schéma :

$$M^{z+} + ne \rightleftarrows N^{(z-n)+} \qquad (5)$$

z pouvant être positif ou nul et n égal ou différent de z. Nous avons dit (condition 4) que le milieu contient toujours un électrolyte dit indifférent dont la concentration est environ cent fois plus élevée que celle du composé réductible et dont les ions ne se déchargent pas au potentiel imposé. Ces ions sont cependant mis en mouvement par le champ électrique en direction des électrodes mais ne s'accumulent pas dans cette région en raison des forces de diffusion que leur augmentation de concentration y fait naître. Le but de l'électrolyte indifférent est de rendre le milieu conducteur si la particule réductible M est neutre et d'annuler l'action du champ électrique parmi les causes de transport si la particule est chargée.

Son action peut être précisée par le calcul. Il est commode de faire celui-ci dans le cas d'une cathode plane, mais la forme de l'électrode ne conditionne pas les résultats qui sont généraux.

Nous supposerons que les grandeurs relatives au système sont uniformes dans tout plan parallèle à l'électrode et que le système peut être paramétré en fonction de la distance d'un point à l'électrode x et du temps t.

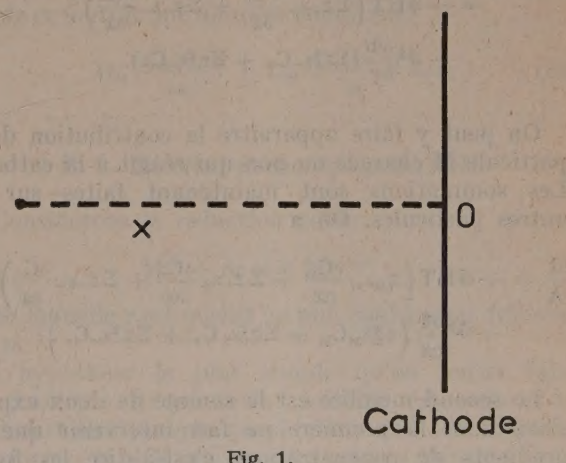


Fig. 1.

Nous noterons :

f_+ : le flux en un point quelconque d'un ion positif de charge z_+,

f_- : le flux d'un ion négatif de charge z_-,

A : la surface de l'électrode plane.

z ayant le signe de la charge portée, la densité de courant est donnée par l'expression :

$$\frac{I}{A} = F(\Sigma z_+ f_+ + \Sigma z_- f_-) \qquad (6)$$

dans laquelle les sommations sont étendues à toutes les espèces d'ions.

Compte tenu de l'expression du flux (4), on a :

$$\begin{aligned}\frac{I}{A} &= -\mathcal{F}\left[\Sigma z_+ C_+ \varkappa_+ \frac{\partial \overset{*}{\mu}_+}{\partial x} + \Sigma z_- C_- \varkappa_- \frac{\partial \overset{*}{\mu}_-}{\partial x}\right] \\ &= -\mathcal{F}\left[\Sigma z_+ C_+ \varkappa_+ RT \frac{\partial \mathrm{Log} a_+}{\partial x} + \Sigma z_- C_- \varkappa_- RT \frac{\partial \mathrm{Log} a_-}{\partial x}\right] \\ &\quad -\mathcal{F}\left[\Sigma z_\pm^2 C_+ \varkappa_+ \mathcal{F} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \Sigma z_-^2 C_- \varkappa_- F \frac{\partial \Phi}{\partial x}\right].\end{aligned}$$

L'espèce réagissant à l'électrode est très diluée; son coefficient d'activité peut être égalé à 1. On peut écrire pour elle :

$$\frac{\partial \mathrm{Log}\, a_M}{\partial x} \neq \frac{\partial \mathrm{Log}\, C_M}{\partial x}$$

$$C_M \frac{\partial \mathrm{Log}\, a_M}{\partial x} \neq C_M \frac{\partial \mathrm{Log}\, C_M}{\partial x} = \frac{\partial C_M}{\partial x}.$$

Les coefficients d'activité des autres ions peuvent être considérés comme constants et on peut substituer les concentrations aux activités dans les termes correspondants si on fait rentrer les coefficients d'activité dans les constantes k.

L'expression de I devient :

$$\begin{aligned}\frac{I}{A} &= -\mathcal{F}\left\{\begin{array}{l} RT\left(\Sigma z_+ \varkappa_+ \frac{\partial C_+}{\partial x} + \Sigma z_- \varkappa_- \frac{\partial C_-}{\partial x}\right) \\ + \mathcal{F}\frac{\partial \Phi}{\partial x}(\Sigma z_\pm^2 \varkappa_+ C_+ + \Sigma z^2 \varkappa_- C_-)\end{array}\right\} \qquad (7) \\ &= -\mathcal{F}RT\left(\Sigma z_+ \varkappa_+ \frac{\partial C_+}{\partial x} + \Sigma z_- \varkappa_- \frac{\partial C_-}{\partial x}\right) \\ &\quad -\mathcal{F}^2 \frac{\partial \Phi}{\partial x}(\Sigma z_\pm^2 \varkappa_+ C_+ + \Sigma z^2 \varkappa_- C_-).\end{aligned}$$

On peut y faire apparaître la contribution de la particule M chargée ou non qui réagit à la cathode. Les sommations sont maintenant faites sur les autres particules. On a :

$$\begin{aligned}\frac{I}{A} &= -\mathcal{F}RT\left(z_M \varkappa_M \frac{\partial C_M}{\partial x} + \Sigma z_+ \varkappa_+ \frac{\partial C_+}{\partial x} + \Sigma z_- \varkappa_- \frac{\partial C_-}{\partial x}\right) \\ &\quad -\mathcal{F}^2 \frac{\partial \Phi}{\partial x}\left(z_M^2 \varkappa_M C_M + \Sigma z_\pm^2 \varkappa_+ C_+ + \Sigma z^2 \varkappa_- C_-\right). \qquad (8)\end{aligned}$$

Le second membre est la somme de deux expressions dont la première ne fait intervenir que les gradients de concentration, c'est-à-dire les forces de diffusion et la deuxième le gradient de potentiel électrique.

L'expression de la densité de courant est valable en tout point de la solution, mais il est évident que l'importance relative des différents termes varie beaucoup avec la distance à l'électrode.

A l'électrode, le flux ne peut être que celui de la substance M; les premiers termes de chaque parenthèse en rendent alors compte. La somme des autres termes doit être nulle ce qui signifie que la diffusion contrebalance le transport électrique.

Pour mettre en évidence le rôle de l'électrolyte indifférent, exprimons le flux de la particule M.

$$\begin{aligned}f_M &= -\varkappa_M C_M \frac{\partial \overset{*}{\mu}_M}{\partial x} = -\varkappa_M C_M\left(RT\frac{\partial \mathrm{Log}\, a_M}{\partial x} + z_M \mathcal{F}\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right) \\ &= -\varkappa_M\left(RT\frac{\partial C_M}{\partial x} + z_M \mathcal{F} C_M \frac{\partial \Phi}{\partial x}\right) \qquad (9)\end{aligned}$$

De l'expression (8), on peut tirer :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{-\frac{I}{A} - \mathcal{F}RT\left(z_M \varkappa_M \frac{\partial C_M}{\partial x} + \Sigma z_+ \varkappa_+ \frac{\partial C_+}{\partial x} + \Sigma z_- \varkappa_- \frac{\partial C_-}{\partial x}\right)}{\mathcal{F}^2(z_M^2 \varkappa_M C_M + \Sigma z_\pm^2 \varkappa_+ C_+ + \Sigma z_-^2 \varkappa_- C_-)} \qquad (10)$$

qui porté dans (9) donne une nouvelle expression du flux f_M :

$$\begin{aligned}f_M &= -\varkappa_M RT \frac{\partial C_M}{\partial x} + \frac{z_M \varkappa_M C_M}{z_M^2 \varkappa_M C_M + \Sigma z_\pm^2 \varkappa_+ C_+ + \Sigma z_-^2 \varkappa_- C_-} \\ &\left[\frac{I}{A\mathcal{F}} + RT\left(z_M \varkappa_M \frac{\partial C_M}{\partial x} + \Sigma z_+ \varkappa_+ \frac{\partial C_+}{\partial x} + \Sigma z_- \varkappa_- \frac{\partial C_-}{\partial x}\right)\right] \qquad (11)\end{aligned}$$

L'action de l'électrolyte indifférent est décrite par le coefficient de l'expression entre crochets. La grande proportion d'électrolyte indifférent lui donne une faible valeur et permet de ne garder que le premier terme

$$f_M = -\varkappa_M RT \frac{\partial C_M}{\partial x} \qquad (12)$$

ou en appelant coefficient de diffusion $D_M = x_M RT$,

$$f_M = -D_M \frac{\partial C_M}{\partial x} \qquad (13)$$

Avec des électrodes de forme différente, on obtiendrait un résultat analogue permettant de ne tenir compte que de la diffusion du composé réductible.

En toute généralité :

$$f_M = -D_M \,\mathrm{grad}\, C_M. \qquad (13a)$$

L'intensité du courant dû à la réduction de M sera ainsi toujours calculable en principe par l'expression :

$$I = -\mathcal{F} D_M z_M \iint_A \mathrm{grad}\, C_M \, dS \qquad (14)$$

dans laquelle la valeur de $\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, C_M$ est prise à l'électrode de surface A.

Le problème fondamental est donc la détermination de la fonction C_M dans l'espace et dans le temps.

III. — Détermination de la fonction $I = f(t)$ dans le cas d'une électrode plane lorsque la réduction se fait en une étape.

De très nombreux modèles de réduction peuvent être envisagés. Nous étudierons dans les paragraphes A, B et C les formes de la fonction $I = f(t)$ lorsque l'électrode est plane et que l'addition des électrons se fait en une seule étape. Il y a lieu de ne tenir compte que de la réaction (5) :

$$M^{z+} + ne \rightleftarrows N^{(z-n)+}$$

A. — *Équations générales.*

Dans ce cas :

$$I = -A\mathcal{F}D_M z_M \frac{\partial C_M(o, t)}{\partial x}. \qquad (15)$$

On dispose de l'équation (13) :

$$f_M = -D_M \frac{\partial C_M}{\partial x}.$$

Dans le cas où le composé M ne participe pas à des réactions chimiques dans le corps de la solution, l'équation (13) se transforme classiquement en l'équation (16)

$$\frac{\partial C_M(x.t)}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 C_M(x.t)}{\partial x^2} \qquad (16)$$

— La résolution de cette équation aux dérivées partielles implique évidemment la connaissance des conditions initiales et des conditions aux frontières. Certaines sont immédiates.

$$C_M(x, t)_{t=0} = C_M^s \qquad (17)$$

C_M^s désignant la concentration du composé M dans le corps de la solution.

$$C_M(x, t)_{x\to\infty} = C_M^s. \qquad (18)$$

Cette condition est remplie dans le cas de la polarographie où la quantité de substance transformée est extrêmement faible.

La détermination de l'autre condition aux frontières $C_M(x, t)_{x=0}$ n'est possible qu'en introduisant une hypothèse sur le mécanisme de réduction des particules M à l'électrode. On est ainsi naturellement amené à considérer l'évolution du produit N de la réduction. Dans le cas le plus courant auquel nous nous limiterons, il est soluble et diffuse de l'électrode vers la solution ; s'il ne réagit pas avec le milieu, on peut écrire comme pour M :

$$\frac{\partial C_N(x, t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N(x, t)}{\partial x^2} \qquad (19)$$

D_N étant le coefficient de diffusion du composé N. On a une condition initiale évidente

$$C_N(x, t)_{t=0} = 0. \qquad (20)$$

Dans les conditions de la polarographie, une première condition aux frontières est

$$C_N(x, t)_{x\to\infty} = 0. \qquad (21)$$

La deuxième condition aux frontières s'exprime par la valeur limite $C_N(x, t)_{.x=0}$ Elle est liée à la valeur limite $C_M(x, t)_{x=0}$ et dépend comme elle de la nature de la réaction à l'électrode.

C'est par l'intermédiaire de cette condition aux frontières que les fonctions $I = f(t)$ *se diversifient.*

Nous étudierons les principales éventualités qui peuvent se présenter.

Les vitesses directe et inverse de la réaction électronique (5) — où si elles sont très grandes la proportion des espèces M et N — sont des fonctions du potentiel de l'électrode. La forme de ces fonctions dépend du mécanisme intime de la réduction. On ne peut l'étudier qu'en faisant successivement diverses hypothèses sur ce phénomène et en en développant les conséquences. Ce sera l'objet des paragraphes suivants. Nous nous limiterons à des hypothèses assez simples, mais pouvant être raisonnablement envisagées dans de nombreux cas. Nous supposerons en outre toujours que l'espèce N est soluble et que des adsorptions ne se produisent pas à l'électrode. Cette condition nous permet d'écrire l'égalité au signe près des flux des substances M et N à l'électrode et fournit une dernière condition :

$$D_M \frac{\partial C_M(0, t)}{\partial x} + D_N \frac{\partial C_N(O, t)}{\partial x} = 0. \qquad (22)$$

B. — *Réaction électronique réversible.*

Considérons la réduction notée :

$$M^{z+} + ne \rightleftarrows N^{(z-n)+} \qquad (5)$$

dans laquelle z est positif ou nul, égal à n ou différent de n.

L'hypothèse la plus simple qu'on puisse faire et d'ailleurs fréquemment vérifiée est celle d'un transfert électronique quasi-instantané. Les activités des formes M et N prennent les valeurs correspondant

à l'équilibre thermodynamique, auquel cas leur rapport doit vérifier la formule de NERNST. En faisant apparaître le rapport des concentrations la formule de NERNST s'écrit sous la forme :

$$\theta = \frac{C_M(0, t)}{C_N(0, t)} = \frac{\gamma_N}{\gamma_M} e^{\frac{n\mathcal{F}}{RT}(E - E^0)} \qquad (23)$$

qui fournit directement la condition aux frontières cherchée. Les γ sont les coefficients d'activité des deux formes. E est le potentiel de l'électrode; E^o est le potentiel standard du couple $M \rightleftarrows N$.

On peut résoudre alors l'équation aux dérivées partielles (16) en appliquant la transformation de Laplace. On obtient :

$$C_M(x, t) = C^s \frac{\left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta + \Theta\left(\frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}\right)}{1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta}.$$

La fonction

$$\Theta\left(\frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}\right)$$

est la fonction de KRAMP-LAPLACE $\Theta(\lambda)$ avec

$$\lambda = \frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}$$

$$\Theta(\lambda) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\lambda} e^{-z^2}\, dz.$$

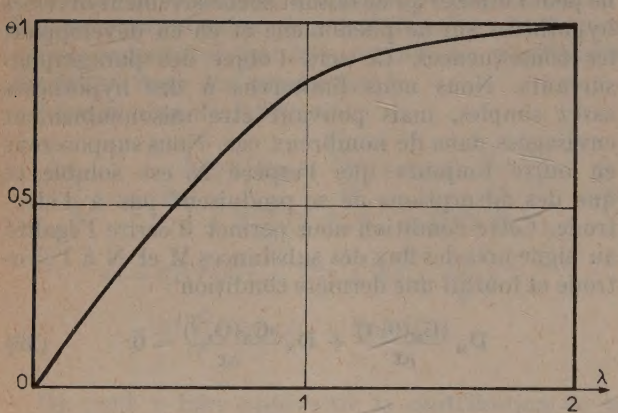


Fig. 2.

On rappelle que cette fonction part de 0 en même temps que λ et tend vers 1 quand λ augmente indéfiniment. Pratiquement on peut égaler Θ à l'unité quand γ atteint la valeur 2. L'intensité calculée par l'équation (15) s'écrit :

$$I = n\mathcal{F}AD_M^{1/2}C_M^s \frac{1}{\pi^{1/2}t^{1/2}\left[1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta\right]}. \qquad (25)$$

Quand le potentiel est suffisamment négatif, θ est pratiquement nul et l'intensité devient :

$$I = \frac{n\mathcal{F}AD_M^{1/2}C_M^s}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \qquad (26)$$

Quelle que soit la valeur du potentiel E, c'est-à-dire de θ, l'intensité ne tend pas avec le temps vers une valeur constante non nulle, mais tend asymptotiquement vers 0.

La détermination des grandeurs expérimentales se fait en utilisant dans les différentes mesures une même durée d'électrolyse.

Il est à noter que les équations (24) et (25) ne sont valables que si la réaction électronique est réversible. L'équation (26) est au contraire valable dans tous les cas. En effet, on l'obtient en écrivant que $\theta = 0$. Or, cette condition entraîne toujours $C_M(0, t) = 0$ quelle que soit la nature de la réaction électronique. Si on remonte aux équations fondamentales, on reconnaît que la même équation aux dérivées partielles et les mêmes conditions initiales et aux frontières décrivent alors les phénomènes. La formule (26) est donc toujours applicable.

C. — *La réaction électronique est irréversible.*

Si le transfert électronique dans la réaction :

$$M^{z+} + ne \rightleftarrows N^{(z-n)+} \qquad (5)$$

ne peut être considéré comme instantané, en particulier si la vitesse d'addition des électrons est inférieure à la vitesse de diffusion des composés M et N, l'électrode n'est pas en équilibre thermodynamique avec le milieu et les activités ne sont plus reliées au potentiel de l'électrode par la formule de NERNST. En revanche les constantes de vitesse k des réactions électroniques peuvent être exprimées en fonction du potentiel de l'électrode. On peut les expliciter selon la théorie de GLASSTONE-EYRING :

$$k = \frac{k_B T}{h} \delta e^{-\Delta G^*/RT} e^{-\alpha n F E_n/RT} \qquad (27)$$

k_B : constante de BOLTZMANN,
h : constante de PLANCK,
δ : distance en cm de deux molécules,
ΔG^* : enthalpie libre d'activation de la réaction électronique envisagée.
E_n : potentiel de l'électrode rapporté à l'électrode normale à hydrogène,
α : coefficient de transfert.

Les équations aux dérivées partielles (16, 19) de la diffusion des composés M et N sont évidemment inchangées, de même que les conditions initiales (17, 20) et aux frontières (18, 21), ainsi que l'équation (22). La condition (23) change seule et doit

être remplacée par les équations qui relient le flux à l'électrode des composés M et N aux vitesses des réactions électroniques, lesquelles sont fonction du potentiel appliqué.

En écrivant que le flux à l'électrode du composé M est égal au bilan des réactions directe et inverse, on obtient en supposant que ces réactions sont du premier ordre :

$$\frac{D_M \partial C_M(0, t)}{\partial x} = kC_M(0, t) - k'C_N(0, t) \qquad (28)$$

k et k' étant les constantes de vitesse des réactions directe et inverse.

a) Un cas particulier important est celui où la réaction inverse $N \rightarrow M$ est tellement lente qu'on peut la négliger : $k' = 0$.

La condition (28) devient

$$D_M \frac{\partial C_M(0, t)}{\partial x} = kC_M(0, t) \qquad (29)$$

La solution de l'équation aux dérivées partielles (16) est alors

$$C_M(x, t) = C_M^s \left[\Theta\left(\frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}\right) + \Theta'\left(\frac{kt^{1/2}}{D_M^{1/2}} + \frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}\right)\right] \qquad (30)$$

où $\Theta' = 1 - \Theta$.

La formule (15) donne la valeur de l'intensité :

$$I = n\mathcal{F}AC_M^s k\left[1 - \Theta\left(k\frac{t^{1/2}}{D_M^{1/2}}\right)\right] e^{k^2 t/D_M}. \qquad (31)$$

Les variations de

$$\left[1 - \Theta\left(k\frac{t^{1/2}}{D_M^{1/2}}\right)\right] e^{k^2 t/D_M} \quad \text{avec} \quad \frac{k}{D_M^{1/2}} t^{1/2}$$

sont représentées dans le graphique ci-dessous.

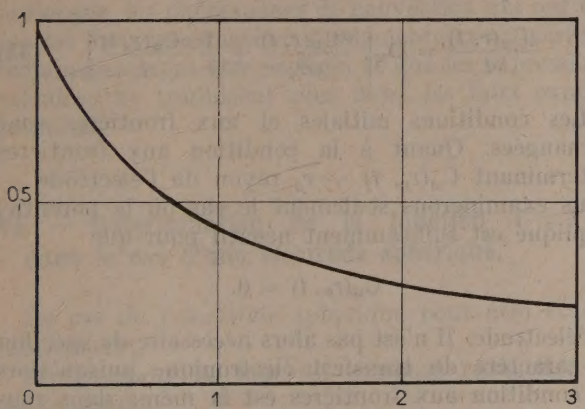


Fig. 3.

La fonction qui part de 1, tend vers 0 quand l'argument augmente de sorte que le courant tend vers 0 avec le temps.

b) Si on ne peut pas négliger la vitesse k' de la réaction inverse, on doit utiliser la condition aux frontières (28). La solution de l'équation (16), obtenue par la transformation de LAPLACE est :

$$C_M(x, t) = \frac{C_M^s k}{D_M^{1/2} Q}$$
$$\left[\Theta\left(\frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}\right) + e^{\left(\frac{Qx}{D_M^{1/2}} + Q^2 t\right)} \Theta'\left(Qt^{1/2} + \frac{x}{2D_M^{1/2}t^{1/2}}\right)\right] \qquad (32)$$

avec

$$Q = \frac{k}{D_M^{1/2}} + \frac{k'}{D_N^{1/2}} \qquad (33)$$

et

$$\Theta' = 1 - \Theta$$

Le courant calculé d'après la formule (13) est donné par l'expression :

$$I = n\mathcal{F}AC_M^s k[1 - \Theta(Qt^{1/2})]e^{Q^2 t} \qquad (34)$$

En faisant $k' = 0$, on retrouve le cas du paragraphe A. En faisant $k \rightarrow \infty$, on retrouve le cas de la réversibilité. La fonction (34) présente une variation identique à celle de (31).

IV. — L'addition des électrons se fait en plusieurs étapes.

Le mécanisme de réduction peut être plus compliqué que celui représenté par la réaction (5). Un certain nombre d'équations sont alors modifiées.

L'addition de n électrons sur la molécule n'est pas nécessairement simultanée.

On peut envisager, par exemple, l'existence de deux étapes indépendantes s'effectuant chacune avec leurs caractéristiques propres.

Un tel cas pourrait correspondre à la réduction des hydrocarbures aromatiques dans un milieu riche en ions H^+. La molécule-ion formée dans la première étape :

$$M + n_1 e \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M^{n_1-} \qquad (35)$$

est supposée additionner rapidement n_1 ions H^+ :

$$N^{n_1-} + n_1 H^+ \rightarrow N. \qquad (36)$$

Le radical N, dont l'affinité électronique est théoriquement plus grande que celle de M, donnera lieu à une deuxième addition électronique :

$$N + n_2 e \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} N^{n_2-}. \qquad (37)$$

Ce schéma très général est à peu près invérifiable

en raison des nombreux paramètres de grandeur inconnue qu'il comporte. On peut du moins développer les conséquences d'un cas particulier dans lequel la première addition est réversible :

$$M + n_1 e \rightleftharpoons N^{n_1-} \qquad (38)$$

tandis que la vitesse de la réaction inverse de la deuxième addition électronique est négligeable. Il reste

$$N + n_2 e \xrightarrow{k} N^{n_2-}. \qquad (39)$$

L'évolution ultérieure de l'ion N^{n_2-} est supposée ne pas faire intervenir d'autres électrons.

Dans ces conditions et d'après les considérations développées le courant se formule :

$$I = n_1 \mathcal{F} A D_M \frac{\partial C_M(0, t)}{\partial x} + n_2 \mathcal{F} A k C_N(0, t). \qquad (40)$$

Les fonctions C_M et C_N doivent satisfaire aux deux équations aux dérivées partielles habituelles

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2}.$$

Deux conditions aux frontières sont obtenues :

1° En exprimant que l'équilibre électrochimique est établi à l'électrode entre les formes M et N^{n_1-} :

$$\frac{C_M(0, t)}{C_N{}^{n_1-}(0, t)} = \theta \quad \text{où} \quad \theta = \frac{\gamma_N{}^{n_1-}}{\gamma_M} e^{\frac{n_1 \mathcal{F}}{RT}(E - E^0)}.$$

2° En écrivant que la somme des flux à l'électrode des substances M, N et N^{n_2-} est nul :

$$D_M \frac{\partial C_M(0, t)}{\partial x} + D_N \frac{\partial C_N{}^{n_1-}(0, t)}{\partial x} - k C_N{}^{n_2-}(0, t) = 0. \qquad (41)$$

Les deux premiers termes sont relatifs à la première étape et correspondent respectivement aux processus direct et inverse. Le dernier terme correspond à la deuxième étape dans l'hypothèse où la réaction est du premier ordre. En raison de la grande vitesse de l'addition des ions H^+ sur N^{n_1-} on égalera dans ces équations C^{n_1-} et C_N. Les autres conditions aux frontières et les conditions initiales sont évidentes :

$$C_M(x, 0) = C^s. \qquad C_N{}^{n_1-}(x, 0) = C_N(x, 0) = 0.$$

De plus,

$$C_M(x, t) \to C^s \qquad \text{pour} \qquad x \to \infty$$

et

$$C_N{}^{n_2-}(x, t) \to 0 \qquad \text{pour} \qquad x \to \infty.$$

Le problème mathématique peut être résolu à l'aide de la transformation de LAPLACE, et on obtient finalement pour l'expression du courant :

$$\frac{I}{n\mathcal{F}A} = \frac{C_M{}^s}{\theta + \left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{D_M}\right)^{1/2}} \left[\left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{\pi t}\right)^{1/2} + \frac{k\left[2\theta + \left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{D_M}\right)^{1/2}\right]}{\theta + \left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{D_M}\right)^{1/2}} e^{a^2 t}[1 - \Theta(at^{1/2})] \right]$$

θ est donné plus haut et

$$a = \frac{k}{\theta D_M{}^{1/2} + D^{1/2}{}_N{}^{n_1-}}.$$

L'équation du courant se réduit bien à l'équation usuelle des vagues réversibles si $k = 0$.

V. — Détermination de la fonction $I = f(t)$ dans le cas d'une électrode cylindrique pour un potentiel très négatif.

Les résultats qui précèdent sont relatifs à une électrode plane. Le problème est en général plus compliqué pour d'autres formes d'électrode et l'allure de la courbe $I = f(t)$ peut être très différente.

Les fils qu'on emploie quelquefois comme électrodes peuvent être assimilés à des cylindres et l'étude de ce cas présente un intérêt pratique.

En négligeant la perturbation due aux extrémités de l'électrode les phénomènes sont symétriques par rapport à l'axe et on peut exprimer la concentration en un point en fonction de r : distance à l'axe, et du temps écoulé t depuis le commencement de l'électrolyse.

L'équation 12 *a* se transforme en l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C_M(r, t)}{\partial t} = D_M \left[\frac{\partial^2 C_M(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_M(r, t)}{\partial r} \right] \qquad (43)$$

Les conditions initiales et aux frontières sont inchangées. Quant à la condition aux frontières déterminant $C_M(r_0, t)$ — r_0 rayon de l'électrode — nous examinerons seulement le cas où le potentiel appliqué est suffisamment négatif pour que

$$C_M(r_0, t) = 0.$$

à l'électrode. Il n'est pas alors nécessaire de spécifier le caractère du transfert électronique puisqu'alors la condition aux frontières est la même dans tous les cas. Ce type d'équation a été résolu dans des études de conduction thermique. Même dans le cas particulier envisagé la solution est assez compliquée. Nous donnons directement l'expression du courant

calculée au moyen de (15) :

$$I = n\mathcal{F}AD_M C_M^s \frac{4}{\pi^2 r_0} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{D_M t}{r_0^2} u}}{J_0^2(u) + Y_0^2(u)} \frac{du}{u} \qquad (44)$$

u est une variable auxiliaire, J et Y sont les deux premières fonctions de BESSEL d'ordre 0.

On peut donner deux développements en série de cette expression correspondant à des conditions expérimentales différentes.

$$I = n\mathcal{F}AD_M C_M^s \frac{1}{r_0}\left[\frac{1}{\pi^{1/2}\rho^{1/2}} + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\left(\frac{\rho}{\pi}\right)\right]^{1/2} + \frac{1}{8}\rho \ldots\Big]$$

$$I = n\mathcal{F}AD_M C_M^s \frac{2}{r_0}\left[\frac{1}{\text{Log}4\rho - 2\tau} - \frac{\tau}{[\text{Log}4\rho - 2\tau]^2} \ldots\right]$$

$\rho = \frac{D_M t}{r_0^2}$ grandeur sans dimension,

$\tau = 0{,}57722$ constante d'Euler.

Le premier développement est valable pour de petites valeurs de $\rho \leqslant 10^{-2}$ obtenu par exemple avec $D = 10^{-5}$ cm² sec^{-1}, $\tau_0 = 0{,}1$ cm, $t \leqslant 10$ sec.

Tous les termes entre crochets sont négligeables devant le premier et l'expression du courant est identique à celle qu'on a obtenue avec une électrode plane.

Cette identité cesse naturellement quand ρ augmente avec t et que d'autres termes du crochet ne peuvent plus être négligés.

Pour de plus grandes valeurs de ρ, le deuxième développement est valable; il montre que pour de grandes valeurs de t le courant peut s'écrire :

$$I = n\mathcal{F}AD_M C_M^s \frac{2}{r_0} \frac{1}{\text{Log}4\rho}$$

et qu'il tend lentement vers 0 à mesure que l'électrolyse se prolonge. Comme dans le cas d'une électrode plane, on ne doit pas observer d'état stationnaire. Il faut noter d'ailleurs que dans une électrolyse prolongée, les phénomènes de convection qui ont été écartés dans les équations fondamentales ne peuvent certainement pas être négligés et que les expressions calculées ne traduisent plus alors les faits expérimentaux.

VI. — Détermination de la fonction $I = f(t)$ dans le cas d'une électrode sphérique.

Le cas de l'électrode sphérique peut être étudié directement.

L'expression du flux du composé réductible M est toujours :

$$f_M = -D_M \text{grad } C_M. \qquad (13\,a)$$

On peut admettre en première approximation que malgré la perturbation apportée par le fil de connexion, le phénomène présente une symétrie sphérique.

Dans ces conditions, la concentration en un point est fonction de r : distance de ce point à l'électrode et du temps t. Si le composé M ne réagit pas avec le milieu, la formule (13 a) peut être transformée en l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C_M(r, t)}{\partial t} = \theta_M \frac{\partial^2 C_M(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_M(r, t)}{\partial r}. \qquad (45)$$

Les conditions initiales et aux frontières écrites avec la nouvelle variable sont autrement inchangées.

Même dans le cas limite simple où $C_M(r, t) = 0$ à l'électrode, la solution de l'équation (25) a une forme compliquée. Comme pour l'électrode cylindrique nous nous bornerons à donner l'expression de l'intensité lorsque le potentiel cathodique est très négatif.

$$I = n\mathcal{F}AD_M^{1/2} C_M^s \frac{1}{\pi^{1/2} t^{1/2}} + n\mathcal{F}AD_M C_M^s \frac{1}{r_0} \qquad (46)$$

(r_0 : rayon de la sphère).

Le premier terme tend vers 0 quand le temps augmente indéfiniment et on peut dans ce cas obtenir un courant pratiquement constant et non nul :

$$I = 4\pi r_0 \mathcal{F} D_M C_M^s. \qquad (47)$$

La comparaison des formules obtenues dans les différents cas illustre l'influence de la forme de l'électrode dans la manifestation de phénomènes identiques par ailleurs.

VII. — Détermination de la fonction $I = f(t)$ dans le cas d'une électrode à gouttes de mercure.

A. — *Expression du courant limite.*

L'électrode à gouttes peut être considérée comme une sphère en expansion dont la masse m croît proportionnellement au temps ($m = m_0 t$) (*). Pour analyser ces nouvelles conditions il faut naturellement tenir compte de l'accroissement de surface, mais aussi de la modification du gradient de concentration en tout point proche de l'électrode lorsque la surface de celle-ci se rapproche en entraînant une couche de liquide supposé incompressible.

Un traitement assez rigoureux de ce problème difficile a été donné par Mac GILLAVRY et RIDEAL dans le cas où le potentiel de l'électrode est suffisamment négatif pour que quelle que soit la vitesse du

(*) En réalité m_0 est une fonction du potentiel. On tient compte de ce fait dans l'étude pratique des polarogrammes.

transfert électronique on ait $C_M(r, t) = 0$ à la surface de l'électrode. L'expression du courant est alors :

$$I\,(\text{ampère}) = 7{,}082.10^4 n m_0^{2/3} t^{1/6} D_M^{1/2} C_M^{s} \qquad (48)$$

m : masse en gramme de mercure écoulée par seconde,
t : durée en seconde de l'électrolyse,
C_M^s : concentration en moles par cm³ du composé réductible,
D : en cm² sec⁻¹.

L'intensité croît donc avec la durée de l'électrolyse. Mais, comme en réalité, les gouttes ont une courte durée de vie ($\tau = 3$ à 6 secondes), le courant garde une valeur limitée et on observe un phénomène périodique reproductible.

On mesure en polarographie le courant moyen

$$\frac{I}{\tau}\int_0^{\tau} i\,dt$$

dont l'expression se déduit de la précédente en la multipliant par 6/7,

$$I_l = 6{,}070.10^4 n m_0^{2/3} \tau^{1/6} D_M^{1/2} C_M^{s}$$

Ce courant est appelé courant de diffusion limite. On le notera I_l.

La formule de Mac Gillavry et Rideal diffère très peu de celle qu'avait d'abord proposée Ilkovic en utilisant une méthode plus simple. Ce dernier part des formules établies dans le cas d'une électrode plane et exprime la surface A en fonction du rayon r de la sphère

$$A = 4\pi r^2$$

le rayon étant lui-même relié à la masse m de la goutte et au flux m_0 de mercure par les formules :

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 d \quad \text{et} \quad m = m_0 t$$

d : densité du mercure.
On écrit ainsi :

$$A = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} m_0^{2/3} t^{2/3}$$

De plus, la perturbation dans le régime de diffusion causée par le mouvement de la surface de l'électrode est traduite ici par l'introduction d'un coefficient $\left(\frac{7}{3}\right)^{1/2}$ déduit de considérations mathématiques approchées.

De cette manière l'expression établie dans le cas d'une électrode plane lorsque le potentiel très négatif :

$$I_l = \frac{n\mathcal{F}AD_M^{1/2}C_M^{s}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

se transforme en

$$I = 7{,}08.10^4 n m_0^{2/3}\,\tau^{1/6} D_M^{1/2} C_M^{s} \qquad (26)$$

Le courant moyen mesuré s'écrit alors :

$$I_l = 6{,}0.10^4 n m_0^{2/3} \tau^{1/6} C_M^{s} \qquad (49)$$

connue sous le nom s'équation d'Ilkovick, sensiblement équivalente à la formule de Mac Gillavry et Rideal.

Cette formule est donc valable lorsque le potentiel de l'électrode est suffisamment négatif pour que $C_M(0, t) = 0$ quelle que soit la nature, réversible ou irréversible, de la réaction électronique.

La valeur du coefficient a été aussi évaluée par Stakelberg par une méthode plus simple que celle d'Ilkovick.

B. — *Etude de la forme de la vague.*

Bien qu'elle ne soit pas rigoureuse la méthode d'Ilkovick rend convenablement compte de la valeur du courant limite.

Elle a de plus le mérite par sa simplicité de permettre l'étude du polarogramme dans la région où le potentiel est insuffisamment négatif pour que $C_M = 0$ à l'électrode. On peut ainsi étudier la forme théorique de la vague polarographique dans les diverses hypothèses.

a) *Hypothèse. La réaction électronique est réversible.*

On a dans ce cas établi l'équation 25 valable pour toute valeur du potentiel :

$$I = n\mathcal{F}AD_M^{1/2}C_M^{s}\,\frac{1}{\pi^{1/2}t^{1/2}\left[1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta\right]} \qquad (25)$$

Par le processus indiqué, elle se transforme en :

$$I = 6{,}0.10^4 n m_0^{2/3}\tau^{1/6} D_M^{1/2} C_M^{s}\,\frac{1}{1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta} \qquad (50)$$

Cette expression permet de faire d'abord apparaître la signification physique du potentiel de demi-palier $E_{1/2}$ défini expérimentalement comme correspond à une intensité égale à la moitié de l'intensité limite.

On écrit :

$$\frac{6{,}0.10^4 n m_0^{2/3}\tau^{1/6} D_M^{1/2} C_M^{s}}{1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta_{E=E_{1/2}}} = \frac{6{,}0.10^4 n m_0^{2/3}\tau^{1/6} D_M^{1/2} C_M^{s}}{2}$$

D'où :

$$\left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2}\theta_{E=E_{1/2}} = 1$$

$$\theta_{E=E_{1/2}} = \left(\frac{D_N}{D_M}\right)^{1/2}.$$

Mais

$$\theta_{E=E_{1/2}} = \frac{\gamma_N}{\gamma_M}\,e^{\frac{n\mathcal{F}}{RT}(E_{1/2}-E^0)}.$$

Il vient finalement :

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \text{Log} \frac{\gamma_M}{\gamma_N} \left(\frac{D_N}{D_M}\right)^{1/2}. \qquad (51)$$

On peut presque toujours admettre que les substances M et N sont assez voisines pour qu'on puisse égaler γ_N et γ_M ainsi que D_N et D_M. Alors :

$$E_{1/2} = E^0. \qquad (52)$$

Dans le cas d'une réaction électronique réversible, le potentiel de demi-palier prend donc une signification physico-chimique simple. Mais il faut noter qu'elle n'est pas générale et qu'on ne peut l'employer qu'après s'être assuré du caractère réversible de la réaction.

Critères de réversibilité. — Ceux-ci se déduisent de l'analyse de la forme de la courbe. Théoriquement celle-ci est représentée par l'équation (50). On peut l'écrire différemment en faisant apparaître le courant limite (équation 49)

$$I = I_l \frac{1}{1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2} \theta}$$

d'où

$$\theta = \frac{I_l - I}{I} \left(\frac{D_N}{D_M}\right)^{1/2}.$$

En explicitant θ

$$\frac{\gamma_N}{\gamma_M} e^{\frac{n\mathcal{F}}{RT}(E-E^0)} = \frac{I_l - I}{I} \left(\frac{D_N}{D_M}\right)^{1/2}$$

On tire :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \text{Log} \left(\frac{D_N}{D_M}\right)^{1/2} \frac{\gamma_M}{\gamma_N} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I_l - I}{I}$$

c'est-à-dire d'après (51) :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \text{Log} \frac{I_l - I}{I}$$

ou

$$E = E_{1/2} + \frac{0{,}059}{n} \text{Log} \frac{I_l - I}{I} \qquad (53)$$

La valeur de n n'est pas nécessairement connue à l'avance, mais on peut vérifier qu'elle est constante et voisine d'un nombre entier. Dans l'affirmative on peut la déterminer et poser $E_{1/2} = E^0$.

S'il n'en est pas ainsi, le polarogramme ne peut être paramétré avec les données précédentes et $E_{1/2}$ n'a pas de signification simple.

b) *Hypothèse : Il y a une seule réaction électronique et elle est irréversible, l'addition de l'électron est beaucoup plus rapide que la réaction inverse.*

La formule établie (31) se transforme en :

$$I = 12,55.10^4 nm^{2/3} t^{2/3} C_M^s k \left[\left\{ 1 - \Theta\left(k \frac{t^{1/2}}{D_M^{1/2}}\right) \right\} e^{k^2 t / D_M} \right] \qquad (54)$$

k est exprimé en cm.sec^{-1}.

Cette expression rend compte de l'aspect étalé des vagues dites irréversibles. I est une fonction du potentiel par l'intermédiaire de k (équation 27). Cette constante reste petite lorsque le potentiel de l'électrode est peu négatif.

Le calcul numérique montre que pour des valeurs de $kD^{-1/2}$ inférieures à 0,05 sec$^{-1/2}$, le phénomène est gouverné par la vitesse d'addition de l'électron. Le courant croît plus lentement que dans le cas de la réversibilité. Pour des valeurs absolues plus grandes du potentiel, qui accroissent la valeur de k, c'est-à-dire par exemple des valeurs de

$$kD^{-1/2} > 5 \text{ sec}^{-1/2},$$

la vitesse de l'addition électronique devient élevée et c'est la diffusion qui contrôle le phénomène. Le courant prend peu à peu la valeur qu'il aurait dans le cas de la réversibilité.

Lorsque $kD^{-1/2}$ est très supérieur à 5 sec$^{-1/2}$, on retrouve la valeur du courant limite obtenu dans le cas de la réversibilité.

L'irréversibilité du phénomène est ainsi essentiellement traduite par une plus lente croissance de l'intensité avec le potentiel.

A partir de l'équation (54) et du polarogramme expérimental on peut déterminer k. La formule de Glasstone-Eyring (27) permet alors l'évaluation de ΔG^* du transfert électrique. Il est difficile de s'assurer qu'une courbe expérimentale satisfait à l'équation (54) et seulement à celle-là. On peut du moins tirer des indications intéressantes en ce qui concerne la nature de la réaction électronique en étudiant la variation de l'intensité du courant avec la hauteur de la colonne de mercure.

Pour de faibles valeurs du potentiel — donc au pied de la vague — l'expression $kt^{1/2}/D_M^{1/2}$ est de l'ordre de 0,1 et on peut égaler

$$\left[1 - \Theta\left(k \frac{t^{1/2}}{D_M^{1/2}}\right)\right] e^{k^2 t / D_M}$$

à 1. L'intensité est proportionnelle à $m^{2/3} t^{2/3}$.

Or, h étant la pression du mercure et les lettres α_n désignant des constantes, on peut en première approximation écrire :

$$m = \alpha_1 h \qquad t = \frac{\alpha_2}{h}.$$

D'où $mt = \alpha_1 \alpha_2$. L'intensité doit être indépendante de la pression du mercure.

Pour des fortes valeurs du potentiel — au sommet de la vague — l'intensité du courant est donnée par l'équation d'Ilkovick et est proportionnelle à $m^{2/3} t^{1/6}$, c'est-à-dire à $\alpha_3 h^{1/2}$, soit à la racine carrée de la pression du mercure. Il en est ainsi en tout endroit de la vague quand la réaction est réversible (voir équation 50). Ce caractère permet de contrôler commodément la nature de la réaction.

c) *Hypothèse : Il y a une seule réaction électronique et elle est irréversible. La vitesse de la réaction inverse n'est pas négligeable devant la vitesse de la réaction directe.*

La valeur de l'intensité est calculable à partir de la formule (34). Elle se transforme en :

$$I = 12{,}55 \cdot 10^4 n m^{2/3} t^{2/3} C_M k \Theta [1 - Q t^{1/2}] e^{Q^2 t} \qquad (55)$$

où les symboles Θ et Q ont les significations données plus haut.

En développant la fonction Θ, on peut faire apparaître la valeur maximale de l'intensité qu'on observerait si le processus était réversible et qu'on notera $I_{rev.\ max.}$: On a :

$$I = I_{rev\cdot max}\left[\frac{6}{7} - \frac{3}{Q^2 t} \cdots\right].$$

Cette expression permet la comparaison théorique de I et de $I_{rev.\ max.}$, mais la comparaison avec l'expérience est empêchée du fait qu'on ne peut distinguer les constantes k et k' des réactions directe et inverse.

d) *Hypothèse : Il y a deux réactions électroniques. La première est réversible ; la deuxième est irréversible : la réaction directe est seule notable (voir IV).*

La formule du courant s'obtient à partir de la formule (42). On obtient :

$$I = \frac{12{,}55 \cdot 10^4 n m^{2/3} t^{2/3} C_M{}^s k}{0 + \left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{D_M}\right)^{1/2}} \left[\left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{\pi t}\right)^{1/2} + \frac{k\left[2\theta + \frac{D_N{}^{n_1-}}{D_M}\right]^{1/2}}{0 + \left(\frac{D_N{}^{n_1-}}{D_M}\right)^{1/2}} [1 - \Theta(a t^{1/2})]\, e^{a^2 t} \right] \qquad (56)$$

avec

$$a = \frac{k}{\theta D_M{}^{1/2} + D_N{}^{n1/2}}.$$

Les autres lettres ont la signification donnée en IV.

k est une fonction du potentiel et la discussion de la fonction est assez compliquée.

La fonction (42) qui n'en diffère que par le coefficient a été calculée en fonction du potentiel pour les constantes numériques arbitraires suivantes :

$$m = 10^{-3}\text{g/sec},$$
$$t = 3\text{ sec},$$
$$C^s = 10^{-6}\text{M/cm}^3,$$
$$n_1 = n_2 = 1,$$
$$D_M = D_N{}^{n_1-} = 10^{-5}\text{ cm}^2\text{sec}^{-1},$$
$$\alpha = 0{,}5$$
$$k = k_0 e^{-\alpha n \mathcal{F}(E - E0)/RT}.$$

Les courbes 1 à 6 correspondent aux valeurs suivantes de k_0.

$n°$	1	2	3	4	5	6
k_0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

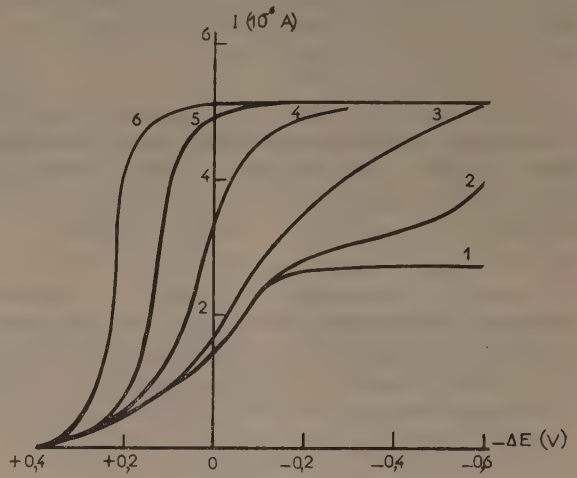


Fig. 4.

La courbe 1 nous ramène au cas d'une unique addition réversible (hypothèse *a*). La courbe 6 correspond à une addition quasi instantanée du deuxième électron. Les courbes intermédiaires représentant le passage progressif d'un cas extrême à l'autre. Les potentiels de demi-palier ne coïncident pas. D'après le graphique reproduit, leur différence est ici voisine de 0,3 volt. Les hypothèses *a* et *d* sont souvent proposées pour rendre compte de la réduction des molécules aromatiques dans différents milieux.

Conclusion.

L'étude que nous venons de faire montre d'une manière détaillée le rôle des conditions opératoires adoptées en polarographie : présence d'un électrolyte indifférent, forme et nature de la micro-électrode.

Elle précise les conditions restrictives qui doivent être remplies pour qu'on puisse interpréter simplement les résultats polarographiques. On voit sur des exemples comment la non réalisation de ces conditions diversifie l'apparence du phénomène.

Appendice.

Rappel des principales notations employées.

a : activité.
A : affinité électronique.

C^s : concentration en moles par cm^3 dans le corps de la solution.
D : coefficient de diffusion thermique.
$\vec{f}$: flux.
$\mathcal{F}$: Faraday.
ΔG : variation d'enthalpie libre dans une réaction.
ΔG^* : enthalpie libre d'activation.
h : constante de PLANCK.
k : constante de vitesse d'une réaction.
k_B : constante de BOLTZMANN.
I : Intensité du courant en ampères.
I_l : Intensité du courant limite.
t : durée en secondes.
V.e.c.s. : volts mesurés par rapport à une électrode calomel saturée en chlorure de potassium.
V_{Hg} : volts mesurés par rapport à une électrode impolarisable en mercure.
γ : coefficient d'activité.
ε : énergie d'une orbitale.
Θ fonction de Kramp-Laplace.
$\varkappa$: constante de vitesse du déplacement d'une particule.
μ : potentiel chimique.
μ^* : potentiel électrochimique.
Φ : potentiel électrique absolu.

BIBLIOGRAPHIE

(1) KOLTHOFF. — *Polarography*, Interscience Publishers.
(2) MILNER. — *Polarography*, Longmans.
(3) GARDNER et LYONS. — *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, 1954, 134.
(4) SOUCHAY. — *La Revue Scientifique* (fasc. 9), 1948, **86**, 545.
(5) SOUCHAY. — *Polarographie et ampérométrie.* Centre de Documentation Universitaire, Paris, février 1956.
(6) LAITINEN. — *Annual Review of Physical Chemistry*, 1950, 309.
(7) TANFORD et WAWZONEK. — *Annual Review of physical chemistry*, 1952, 247.
(8) BOCKRIS. — *Annual Review of physical chemistry*, 1954, 477.
(9) WAWZONEK. — *Analytical Chemistry*, 1954, **26**, 65.
(10) DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4944.
(11) DELAHAY et STRASSNER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5219.
(12) DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 3497.
(13) DELAHAY et STRASSNER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 893.
(14) DELAHAY et ADAMS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 1437.
(15) DELAHAY et STIEHL. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 3500.
(16) DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 3506.
(17) DELAHAY et ADAMS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 5740.
(18) STRASSNER et DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 6232.
(19) BERZINS et DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 555.
(20) DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 1190-1430.
(21) DELAHAY et BERZINS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 2486.
(22) BERZINS et DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 4205.
(23) BERZINS et DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 5716.
(24) DELAHAY et VIELSTICH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4955.
(25) BERZINS et DELAHAY. — *J. chem. Physics*, 1955, **23**, 972.
(26) BERZINS et DELAHAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 6448.
(27) DELAHAY et OKA. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 329.
(28) BRDICKA. — *Chemicky prumysl*, 1954, **29**, 257.
(29) BRDICKA et KOUTECKY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 907.
(30) BRDICKA. — *Coll. Czechos. Chem. Com.*, 1954, **19**, 41.
(31) KOUTECKY. — *Coll. Czechos. Chem. Com.*, 1953, **18**, 11.
(32) KOUTECKY. — *Czechos. J. Phys.*, 1953, **2**, 50.
(33) KOUTECKY. — *Chem. Listy*, 1954, **48**, 1314.
(34) KOUTECKY. — *Chem. Listy*, 1956, **50**, 152.
(35) KIVALO, OLDHAM et LAITINEN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 4148.
(36) KIVALO. — *Acta Chemica Scandinavica*, 1955, **9**, 221.
(37) KIVALO. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 2678.
(38) STANLEY Lloyd MILLER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 4130.
(39) KERN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 2473.
(40) WIESNER. — *Analytical Chemistry*, 1955, **27**, 1712.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*
Dépôt légal 3e trimestre 1962. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES.

Printed in France.

N° d'ordre :
113

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert POINTEAU

1re *THÈSE*

Recherches sur les caractères physico-chimiques des produits initiaux de la réduction électrolytique des molécules conjuguées

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 15 Décembre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. ROUSSET — *Président*
CALAS, PACAULT, SOUCHAY — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen..... BRUS.

Doyens honoraires..... CHAINE.
MERCIER.

Professeurs honoraires.....

DAURE.....	Recteur de l'Académie de Caen.
CHAINE.	
KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
QUELET.....	Professeur à la Sorbonne.
PISOT.....	Professeur à la Sorbonne.
Mlle JOSIEN.....	Professeur à la Sorbonne.

Professeurs .....

MERCIER.....	Radioélectricité.
DANGEARD.....	Botanique.
GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale.
MILLOUX.....	Calcul infinitésimal.
CAU.....	Physique expérimentale.
BRUS	Chimie.
AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
ROUSSET.....	Physique générale.
ROGER	Mécanique rationnelle.
WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
DUFRESNOY....	Mathématiques générales.
LAFON	Physiologie générale.
BOUNHIOL	Biologie animale.
SERVANT	Physique.
CALAS	Chimie organique.
GAY	Minéralogie.
LAMARE	Géologie.
PACAULT.....	Chimie physique.
SCHŒLLER	Géologie.
DAVID	Biologie végétale.
COLMEZ.....	Méthodes Mathématiques de la Physique.
CAMBAR.....	Biologie animale.
VIGNEAUX	Géologie.
PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
RIBEREAU-GAYON	Œnologie et Chimie agricole.
RISS	Mathématiques (détaché à l'Institut Français au Maroc).
GUIZONNIER ...	Physique.
HAGET.....	Zoologie expérimentale.
SEMIROT.....	Astronomie.
CHASTEL.....	Physique nucléaire.
HAGENMULLER.	Chimie minérale.
ALLARD.....	Chimie.
CREAC'H	Biologie animale P. C. B.-S. P. C. N.
LOUDETTE	Mécanique physique
PATY	Chimie.
SECHET.....	Botanique.
HOARAU	Chimie physique.
BORDES.....	Anthropologie et Préhistoire.
LAFARGUE	Physique (Collège Scientifique Universitaire de Pau).
LALANDE	Chimie appliquée.
ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
Mme GAYRAL ...	Botanique (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc).
MAURET	Chimie organique (Collège Scientifique Universitaire de Pau).

Professeurs	EYME	Botanique.
	CASADEVALL	Chimie (C. S. U. de Pau).
	VALENTIN	Physique.
	FRAINNET	Chimie organique.
	RUAMPS	Physique électronique.
	DESCHAMPS	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	PISTOULET	Physique (C. S. U. de Pau).
	MARCHAND	Chimie.
	Mme TISON	Calcul des probabilités.
Maître de conférences honoraire	DE PUYMALY.	
Maîtres de conférences	SOURISSEAU	Chimie M. P. C.-S. P. C. N.
	BLONDEL	Mathématiques M. P. C.
	CLASTRE	Cristallographie physique.
	LEMANCEAU	Chimie.
	PEREZ Y JORBA.	Physique théorique.
	GOTTIS	Géologie approfondie.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M. P. C.-S. P. C. N.
	Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences de Rabat).
	LUBET	Zoologie (détaché à l'Institut des Hautes Études de Tunis).
	BAGANAS	Mathématiques.
	Mlle LAFFITTE	Physique M. G. P.
	LOCHET	Physique.
	ROCH	Physique.
	VALADE	Chimie organique.
	VINDT	Biologie végétale.
	REGNIER	Mathématiques.
	PETIT	Physique corpusculaire.
	BARAUD	Chimie biologique.
	BOTHOREL	Chimie.
	CARDO	Psychophysiologie.
	BERTHE	Mathématiques (C. S. U. de Pau).
	CLIN	Géologie.
	BONNEVAY	Physique théorique.
	SIMONOFF	Chimie physique
	CHARRU	Physique MPC.
	N	Mathématiques
Secrétaire principal	ARTIGUELONG.	

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

M. le Professeur Pacault a bien voulu mettre à notre disposition les ressources importantes de son laboratoire. Il nous a aidé et encouragé au long de ce travail de ses idées et de ses suggestions. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

Les études spectroscopiques ont pu être menées à bien grâce à l'obligeance de M. le Professeur Rousset et de ses collaborateurs qui nous ont permis d'utiliser un appareil particulièrement bien adapté.

Nous remercions aussi ceux et celles qui nous ont aidé, notamment dans la partie expérimentale de ces recherches.

Thèse de Bordeaux, 1962.

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux
(Professeur Pacault)
351, Cours de la Libération, Talence (Gironde)

RECHERCHES SUR LES CARACTÈRES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS INITIAUX DE LA RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DES MOLÉCULES CONJUGUÉES

Par

Robert POINTEAU

INTRODUCTION

L'étude polarographique des molécules permet la détermination d'un certain nombre de grandeurs expérimentales qui sont conditionnées, non seulement par les propriétés physico-chimiques de la molécule, mais aussi par le processus des réactions à la micro-électrode. L'analyse détaillée du phénomène polarographique permet de dégager la signification véritable de ces grandeurs.

Dans la première partie nous rappelons les considérations théoriques qui permettent de prévoir une relation entre la nature des réactions d'électrode et la forme des polarogrammes. Nous publions dans le Journal de Chimie Physique *une mise au point détaillée sur cette question* [1].

Dans la deuxième partie, nous étudions par une méthode expérimentale originale la phase initiale de la réduction cathodique et nous développons quelques conséquences de cette méthode.

Dans la troisième partie, en nous basant sur les résultats acquis dans les parties précédentes, nous déterminons dans les conditions les plus significatives les potentiels de demi-palier de nombreux composés à doubles liaisons conjuguées et nous confrontons ces résultats aux prévisions tirées de l'hypothèse de Maccoll.

Enfin, dans la quatrième partie, nous étudions expérimentalement deux séries de dérivés méthylés du benzoanthracène et du benzophénanthrène afin de rechercher s'il existe des corrélations entre les grandeurs polarographiques et le pouvoir cancérogène de ces molécules.

[1] 1962, **59**, 815.

PREMIÈRE PARTIE

RÉSULTATS THÉORIQUES GÉNÉRAUX DE L'ÉTUDE DES FORMES DE POLAROGRAMMES

On sait que la polarographie consiste à appliquer entre une micro-électrode à goutte de mercure et une seconde électrode impolarisable plongées dans une solution faiblement concentrée en composé réductible M une différence de potentiel croissante.

La micro-électrode joue ordinairement le rôle de cathode.

L'analyse détaillée des phénomènes met en évidence les conditions qu'on doit réaliser pour qu'on puisse représenter le transport du composé réductible par l'équation classique :

$$\vec{f}_M = - D_M \overrightarrow{\text{grad}}\, C_M \qquad (1)$$

$\vec{f}_M$ = flux du composé M ; D_M : coefficient de diffusion du composé M ; C_M : concentration locale du composé M.

a) La solution doit contenir une forte proportion d'un électrolyte dit indifférent, c'est-à-dire non réductible aux potentiels utilisés. Son rôle est de supprimer l'intervention des forces électriques dans le transport des particules chargées et de rendre la solution conductrice si le composé réductible n'est pas ionisé.

b) Les phénomènes de convection et les effets de toute agitation doivent pouvoir être négligés. Cette condition entraîne l'emploi d'une micro-électrode.

L'intensité du courant peut alors être calculée par la formule :

$$I = - \mathcal{F} z_M \iint_A \vec{f}_M dS = - \mathcal{F} D_M z_M \iint_A \overrightarrow{\text{grad}}\, C_M dS. \qquad (2)$$

La valeur du gradient C_M est prise à l'électrode ; l'intégrale est étendue à la surface A de l'électrode.

$\mathcal{F}$ désigne un faraday et z_M le nombre de charges qui intervient dans la réduction de M.

Le problème fondamental est donc la détermination de la fonction C_M dans l'espace et dans le temps.

La détermination de cette fonction est un problème difficile. Des solutions plus ou moins générales et plus ou moins rigoureuses ont été établies notamment par Ilkovick, Delahay et Brdicka. Le fait que la micro-cathode est une sphère de rayon variable introduit une grosse complication dans les calculs et il est préférable d'étudier d'abord le problème dans le cas où l'électrode est plane. La fonction C est alors une fonction du temps t et de la distance x d'un point à l'électrode. Il est possible ensuite de faire une transposition simple et satisfaisante des résultats obtenus.

Nous publions dans le *Journal de Chimie Physique* une mise au point détaillée sur cette question. Nous indiquerons seulement ici les éléments de la solution de façon à mettre en évidence les facteurs qui interviennent dans la forme de la fonction $I = f(V)$ (V est la différence de potentiel appliquée).

On sait que la réduction à l'électrode d'un composé M consiste dans l'addition d'un ou plusieurs électrons. On la notera :

$$M + ne \rightleftarrows N \qquad (3)$$

M peut être neutre ou chargé et n égal ou supérieur à 1.

Dans ce cas chaque électron peut s'additionner avec une vitesse propre et il est généralement nécessaire de considérer autant d'équations de réduction qu'il y a d'électrons mis en jeu. Il faut d'ailleurs noter qu'on ne possède pas directement de renseignements sur le caractère de ces additions électroniques et qu'on peut seulement développer des hypothèses qu'on cherchera à vérifier.

Dans tous les cas, si le composé réductible M n'intervient pas dans des réactions chimiques au sein de la solution, l'équation (1) se transforme classiquement en :

$$\frac{\partial C_M(x, t)}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 D_M(x, t)}{\partial x^2}. \qquad (4)$$

Sous les mêmes conditions, le produit de réduction N permet d'écrire une équation semblable :

$$\frac{\partial C_N(x, t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N(x, t)}{\partial x^2} \qquad (5)$$

où D_N est le coefficient de diffusion du composé réduit.

C'est la solution de ces équations aux dérivées partielles qui fournit la fonction C et le courant I par l'intermédiaire de l'équation (2).

Elle nécessite la connaissance des conditions initiales et des conditions aux frontières dont certaines sont immédiates.

$$C_M(x, t)_{t=0} = C_M^S \qquad C_N(x, t)_t = 0.$$

[C_M^S concentration de la solution en composé M].

$$C_M(x, t)_x = C_M^S \qquad C_N(x, t)_t = 0.$$

Les caractères physico-chimiques de la réduction s'introduisent en écrivant les dernières conditions aux frontières :

$$C_M(x, t)_{x=0} \qquad \text{et} \qquad C_N(x, t)_{x=0}.$$

C'est par l'intermédiaire de ces conditions que les fonctions $I = f(V)$ *se diversifient.*

Dans le cas le plus simple où la réaction électronique est réversible, les concentrations C_M et C_N sont reliées par la formule de Nernst et le problème peut être entièrement résolu.

Si la réaction électronique est irréversible, la formule de Nernst n'est plus applicable, mais on peut relier le flux à l'électrode des composés M et N aux vitesses des réactions électroniques, lesquelles sont fonction du potentiel appliqué et on obtient finalement l'expression de courant en fonction de ce potentiel.

L'intervention de plusieurs étapes de réduction s'introduit également dans l'écriture des conditions aux frontières, mais n'est possible qu'en formulant au départ des hypothèses simplificatrices.

Les résultats obtenus dans le cas d'une électrode plane peuvent être appliqués à l'électrode à goutte en utilisant une méthode simple primitivement due à Ilkovick. On garde les formules obtenues en se bornant à exprimer la surface de l'électrode en fonction de la masse de la goutte qu'on admet croître proportionnellement au temps. On a vérifié dans un cas accessible à un calcul plus élaboré que le résultat est exact au facteur $(7/3)^{1/2}$ près.

Par cette transformation et en tenant compte qu'on mesure en polarographie le courant moyen pendant la durée d'une goutte, on possède les équations théoriques des vagues polarographiques correspondant à un certain nombre de types de réduction. La comparaison avec la forme des courbes expérimentales permet en principe de connaître la nature de la réaction électronique.

Nous rappellerons les résultats essentiels.

Dans le cas où la réduction est réversible :

$$I_A = 6{,}0.10^4 n m_0^{2/3} t^{1/6} D_M^{1/2} C_M^S \frac{1}{1 + \left(\frac{D_M}{D_N}\right)^{1/2} \theta}$$

où :

$$\theta = \frac{C_M(0, t)}{C_N(0, t)} = \frac{\gamma_N}{\gamma_M} e^{(n\mathcal{F}/RT)(E - E_0)}$$

γ désigne les coefficients d'activité.
E est le potentiel de l'électrode.
E_0 est le potentiel normal.
R et T ont les significations habituelles.

La conséquence la plus importante de ce cas est que l'existence de la réversibilité entraîne l'identité du potentiel de demi-palier et du potentiel normal de réduction. Lorsque la réaction électronique n'est pas réversible $E_{1/2}$ n'a pas de signification simple.

Lorsque la réaction électronique est irréversible, comme lorsque une réaction réversible est suivie d'une réaction irréversible, le calcul montre que les vagues prennent des formes d'autant plus étalées que le caractère d'irréversibilité est plus prononcé.

Nous nous sommes proposé au début de ce travail d'étudier les premiers niveaux libres d'énergie dans les molécules conjuguées. Nous verrons qu'il est possible de postuler une relation simple entre ces grandeurs et les potentiels de réduction des molécules. La polarographie paraît être un moyen de mesure précis de ces derniers. Toutefois, les résultats théoriques que nous venons de rappeler montrent que l'identité du potentiel de réduction et du potentiel de demi-palier qu'on admet généralement n'est vraie que dans un cas bien déterminé : celui où le phénomène d'électrode comporte seulement l'addition réversible d'un électron. Les autres cas introduisent entre le potentiel de réduction et le potentiel de demi-palier une différence qu'on peut difficilement estimer. Il en résulte que les mesures les plus propres à notre étude sont celles qui sont effectuées dans un milieu aussi peu réactif que possible avec la molécule-ion initialement formée, sous réserve que l'addition de l'électron soit réversible.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude expérimentale de la phase initiale de la réduction.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU MÉCANISME DE RÉDUCTION DES MOLÉCULES CONJUGUÉES

Principales divisions de cette partie :

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.

A. — Phase initiale de la réduction.
B. — Etude des étapes successives de la réduction.

ETUDES EXPÉRIMENTALES DIRECTES DE LA RÉDUCTION INITIALE.

A. — Par résonance paramagnétique.
B. — Etude des spectres électroniques.

CONCLUSION.

ÉTUDE DU MÉCANISME DE RÉDUCTION DES HYDROCARBURES CONJUGUÉS. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

A. — Phase initiale de la réduction

Les premières études polarographiques de ces corps sont dues à S. Wawzoneck et ses collaborateurs [1] [2] [3].

Elles portent sur une trentaine de composés dont on trouvera la liste avec les résultats obtenus. Tableau de la 3e partie.

Les mesures sont faites dans un solvant non complètement anhydre constitué de 75 p. 100 de dioxane et de 25 p. 100 d'eau ; l'électrolyte indifférent est de l'iodure ou de l'hydroxyde de tétrabutylammonium. Les concentrations en produit réductible sont de l'ordre d'une millimole par litre. On mesure le potentiel du demi-palier et l'intensité du courant de diffusion.

Les auteurs ont élaboré un mécanisme de réduction relatif à la première vague qui repose sur les points suivants :

1° Les résultats sont invariants vis-à-vis de la nature de l'électrolyte indifférent, ce qui mène à penser que les réactions déterminant le potentiel de demi-palier de la première vague sont indépendantes du *p*H.

2° Bien que le produit de la réduction électrolytique n'ait pas été identifié expérimentalement, les auteurs ne mettent pas en doute que celle-ci consiste dans l'hydrogénation d'une double liaison : 2 électrons doivent donc s'additionner.

3° L'étude de la forme de la vague montre qu'elle est déterminée par l'addition réversible d'un électron.

La série de réactions suivante proposée par les auteurs n'est pas contradictoire avec ces observations :

1) $M + e \rightleftarrows M^-$ réversible
2) $M^- + e \rightarrow M^{2-}$ irréversible
3) $M^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow MH_2 + 2\,OH^-$ irréversible

Mais il faut remarquer que l'ordre adopté, s'il s'accorde avec l'indépendance de la hauteur de la vague avec le *p*H, suppose que l'addition d'un deuxième électron quoique faite à vitesse finie (irréversibilité) est plus rapide qu'une réaction avec le milieu, ce qui est très incertain. Des raisons théoriques s'opposent par ailleurs à la possibilité de l'addition directe d'un deuxième électron sans augmentation du potentiel de l'électrode.

Von Stackelberg et Stracke [4] ont proposé en 1946 un mécanisme qui échappe à cette difficulté.

1) $M + e \rightleftarrows M^-$
2) $M^- + H_2O \rightarrow MH + OH^-$
3) $MH + e \rightarrow MH^-$
4) $MH^- + H_2O \rightarrow MH_2 + OH^-$

Par contre, on voit que l'importance de la réaction (3) — et donc la hauteur de la vague — sera conditionnée par l'importance de la réaction (2), c'est-à-dire, en définitive, par le *p*H de la solution, ce qui semble en contradiction avec les observations de Wawzoneck.

Dans une série de travaux ultérieurs, Hoijtink et ses collaborateurs ont apporté des faits nouveaux qui conduisent à l'abandon du schéma de Wawzoneck [5] [6] [7] [8] [9] [10].

Ces auteurs ont notamment étudié les comportements polarographiques de l'anthracène et du dibiphénylène-éthylène lorsque le *p*H du milieu varie fortement. Des variations sont obtenues, non comme le faisait Wawzoneck, en changeant la nature de l'électrolyte indifférent, mais en modifiant les compositions du solvant. Le minimum d'ions H^+ présents, est obtenu avec un mélange contenant 96 p. 100 de dioxane, lequel dissout encore suffisamment d'iodure de tétrabutylammonium ; le maximum en ajoutant à cette solution 2.10^{-4} M/litre de IH ; les intermédiaires sont des solutions contenant entre 75 et 96 p. 100 de dioxane. Dans ces conditions, l'invariance des résultats, vis-à-vis du *p*H, observée par Wawzoneck disparaît complètement.

Une seule vague est présente quand la solution contient de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire quand la concentration en ions H^+ est grande ; mais une deuxième vague apparaît dans les mélanges où cette concentration diminue. La hauteur de cette deuxième vague croît à mesure que la concentration en ions H^+ diminue cependant que la hauteur de la première diminue d'une quantité égale. Pour le mélange le plus pauvre en ions H^+ — 96 p. 100 de dioxane — les deux vagues sont égales. Le potentiel de demi-palier de la première vague et sa pente varient très peu avec la composition du milieu (fig. 1).

---

(1) H. A. LAITINEN et S. WAWZONECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1765.

(2) S. WAWZONECK et H. A. LAITINEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2365.

(3) S. WAWZONECK et J. W. FAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2541.

(4) M. VON STACKELBERG et N. STRACKE, *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 118.

(5) G. J. HOIJTINK et J. VAN SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 1089.

(6) G. J. HOIJTINK et J. VAN SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1953, **72**, 691.

(7) G. J. HOIJTINK et J. VAN SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1953, **72**, 903.

(8) G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER et J. J. AALBERSBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1954, **73**, 355.

(9) G. J. HOIJTINK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1954, **73**, 895.

(10) G. J. HOIJTINK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 1525.

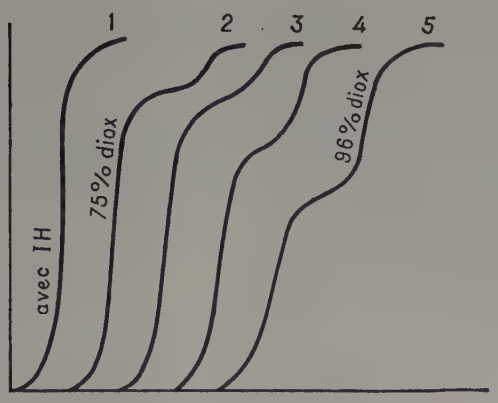


FIG. 1.

On peut analyser ces résultats sur la base des considérations suivantes :

1° Il n'est pas douteux que la réduction maximale pour un potentiel donné, obtenue ici en présence d'acide corresponde à la réduction d'une double liaison du composé, c'est-à-dire à l'addition de deux électrons (polarogramme 1).

2° Il est possible d'obtenir, en utilisant un milieu ne contenant que 4 p. 100 d'eau, un produit présentant une certaine stabilité et n'ayant additionné qu'un électron (polarogramme 5).

3° La croissance de la première vague qui accompagne l'augmentation de la concentration en ions H^+ indique que l'addition du deuxième électron ne se fait qu'à la suite d'une réaction avec H^+, réaction dont la vitesse conditionne la suite du processus.

On peut dès lors proposer l'ordre de réactions à l'électrode suivant qui tient compte de la possibilité de diffusion des produits formés vers l'intérieur de la solution :

$$M + e \rightleftarrows M^- \qquad (1)$$

$$M^- \begin{cases} + H^+ \rightleftarrows MH & (2) \\ \text{diffusion partielle dans la solution} & (3) \end{cases}$$

$$MH + e \xrightarrow{\text{rapide}} MH^- \qquad (4)$$

$$MH^- \begin{cases} + H^+ \rightleftarrows MH_2 & (6) \\ \text{diffusion partielle dans la solution.} & (7) \end{cases}$$

La réaction (1) serait dans tous les cas la phase initiale. La réaction (2) est plus ou moins importante suivant la concentration en ions H^+. Dans le cas d'une solution à 96 p. 100 de dioxane, la production de MH à l'électrode est pratiquement nulle de sorte que la réaction (4) ne peut se produire au potentiel imposé. On obtient donc, à ce potentiel, la première partie du polarogramme 5 dont la hauteur correspond à l'addition d'un seul électron.

Dans le cas d'une solution contenant de l'acide iodhydrique, les ions H^+ sont suffisamment abondants pour que la réaction (2) soit complète. D'après les calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires, l'affinité électronique du radical MH est toujours plus grande que celle de la molécule aromatique M ; il en résulte que la réaction (4) est complète. La suite des réactions est sans influence sur les polarogrammes.

On comprend qu'une seule vague apparaisse et que sa hauteur soit le double de celle de la première vague du polarogramme (5).

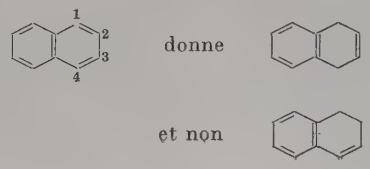
Pour les mélanges compris entre 75 et 96 p. 100 de dioxane, la production de MH est plus lente et un pourcentage de plus en plus important de M^- est perdu par diffusion vers l'intérieur de la solution. La contribution de la réaction (4) est réduite d'autant et la hauteur de la première vague doit diminuer. C'est ce qu'on observe effectivement sur les polarogrammes 2 à 5.

L'apparition des secondes vagues et l'égalité des courants totaux dans tous les cas se comprend aisément. Pour un potentiel d'électrode suffisamment négatif, la réaction $M^- + e \rightleftarrows M^{2-}$ devient possible et s'ajoute aux réactions déjà envisagées. Sa vitesse, conformément aux résultats habituels finit par devenir suffisamment élevée pour que la perte de M^- par diffusion soit négligeable ; à ce moment, quelle que soit la contribution des réactions (2) et (4) chaque molécule M subit par des voies différentes l'addition de deux électrons.

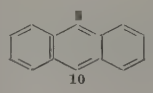
B. — Etude des étapes successives de la réduction

On peut donc admettre que dans des solutions contenant suffisamment d'ions H^+, une vague est produite par la saturation complète d'une double liaison. Les polarogrammes des composés possédant un système de double liaisons conjuguées présentent souvent dans ces conditions plusieurs vagues, chacune étant due à la réduction d'une double liaison. Or, c'est une hypothèse assez bien vérifiée et que nous utiliserons dans la troisième partie, que le potentiel de demi-palier d'un système conjugué est peu influencé par le reste de la molécule. Il en résulte que la comparaison des potentiels de demi-palier des premières vagues dans diverses molécules permet souvent de présumer des produits successifs de la réduction.

a) Ainsi, le naphtalène pourrait éventuellement se réduire soit en 1-2 dihydronaphtalène, soit en 1-4 dihydronaphtalène. Or, on sait qu'au contraire du 1-2 dihydronaphtalène, le 1-4 dihydronaphtalène ne donne pas de vague. Comme le naphtalène ne présente pas de deuxième vague, le composé formé dans la première étape ne peut être que le 1-4 dihydronaphtalène.



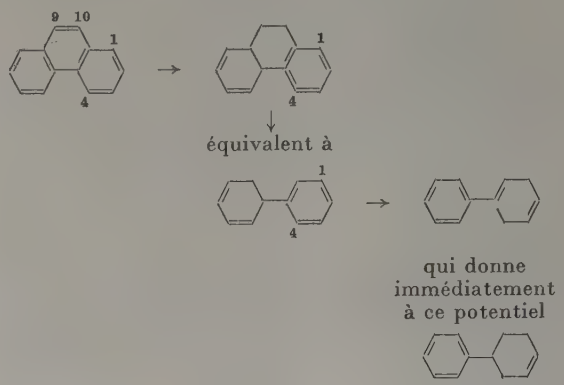
b) La réduction de l'anthracène se fait certainement en 9-10, puisqu'une seule vague importante est observée dans 75 p. 100 de dioxane, ce qui s'accorde bien avec la formation de deux noyaux benzéniques insulés donc non réductibles (voir tableau des potentiels de demi-palier, 3e partie).



La réduction commençant sur un noyau latéral permettrait d'observer ensuite d'autres réductions dont celle du naphtalène.

c) Les dérivés de l'anthracène : 1-2 benzanthracène, 1-2,5-6 dibenzanthracène, 9-10 diméthyl 1-2 benzanthracène, 3-méthyl cholanthrène présentent successivement les vagues de l'anthracène et du naphtalène, ce qui fixe les étapes de réduction.

d) La première vague du phénanthène correspond certainement à une réduction en 9-10. On obtient en effet ainsi la structure du diphényle et on observe effectivement une deuxième vague voisine de la première vague du diphényle. La hauteur de cette deuxième vague est approximativement le double de la première ; ce fait peut s'expliquer en admettant que cette nouvelle réduction commençant en 1-4 fait apparaître la structure du styrolène qui, plus facile à réduire, fournit au même potentiel une réduction supplémentaire.



ÉTUDES EXPÉRIMENTALES DIRECTES DE LA RÉDUCTION INITIALE

Les premiers renseignements directs ont été fournis par D. E. G. Austen et ses collaborateurs [11] au moyen de la résonance paramagnétique. L'intérêt de la méthode provient de ce que selon les hypothèses adoptées, la réduction doit faire apparaître d'abord avec M^- et MH, des composés possédant un électron célibataire qui jouissent des propriétés des radicaux libres. On peut donc les détecter par des mesures de résonance paramagnétique.

Il est nécessaire d'opérer dans un milieu où la concentration en ions H^+ soit assez faible pour que les produits initiaux ne disparaissent pas rapidement. Les auteurs ont utilisé la diméthylformamide pure qui donne les mêmes résultats polarographiques que les solutions à 96 p. 100 de dioxane.

Des prélèvements de solutions faits à divers intervalles et refroidis ont effectivement montré la présence de radicaux libres.

Vu la très faible teneur du milieu en ions H^+, on peut présumer que les seuls radicaux libres présents sont les ions M^-. Les spectres de résonance de ceux-ci ont été étudiés par ailleurs et leur structure hyperfine est connue. Mais on ne peut l'obtenir dans le milieu convenant à l'électrolyse et l'identification proprement dite est impossible.

La méthode devrait aussi permettre d'étudier la cinétique de la formation et de la destruction des radicaux libres, mais, ainsi que nous l'avons vérifié, elle exige un appareillage sensible.

A. — Détection des radicaux libres par résonance paramagnétique électronique

Les essais préliminaires d'électrolyse des solutions des molécules aromatiques telles que l'anthracène dans la diméthylformamide, rendue conductrice par de l'iodure de tétraéthylammonium à la concentration de 0,1 M/litre ont montré que les produits de réduction sont :

a) colorés ;

b) immédiatement détruits par l'oxygène,

c) fortement altérés par réaction avec le contenu du compartiment anodique ;

d) que leur durée de vie est courte pour de faibles concentrations.

Les trois premiers caractères appartiennent aussi aux produits de réduction de molécules comme l'anthraquinone, mais l'instabilité des radicaux issus de l'anthracène est beaucoup plus élevée.

Les essais de résonance paramagnétique ont été faits sur l'anthraquinone et l'anthracène.

Dans le cas de l'anthraquinone, nous avons fait successivement : l'électrolyse de la solution, un prélèvement de solution réduite et une mesure de résonance sur celui-ci.

Dans le cas de l'anthracène, nous avons voulu éviter l'opération du prélèvement dans laquelle on détruit

[11] D. E. G. Austen, P. H. Given, O. J. E. Ingram et M. E. Poyer, *Nature*, 1958, **182** 1784.

une quantité inconnue de centres et nous faisons l'électrolyse et la mesure de résonance dans la même cellule.

Les mesures de résonance sont faites avec un appareil Philips dont la cavité travaille par réflexion. La quantité minimale de centres détectables est de 5.10^{15}. Compte tenu des compositions des solutions utilisées, il n'est pas possible d'introduire dans la cavité plus de 0,1 cm^3 de liquide ; cette valeur étant assez critique. Vu la destruction inévitable des radicaux, ceci suppose que la concentration en radicaux formés dans l'électrolyse est largement supérieure à 10^{-4} M/litre, valeur qui correspond à une électrolyse assez poussée puisque la concentration en produit réductible est initialement comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} M/litre.

a) **A partir de l'anthraquinone.** — L'électrolyse est faite dans une cellule dont on donne le schéma. Le comportement anodique est un tube fermé par un verre fritté qui empêche l'interdiffusion des deux compartiments. Pour que le compartiment cathodique soit protégé, il faut avoir soin que le niveau du compartiment anodique ne soit jamais plus élevé que celui du compartiment cathodique (fig. 2).

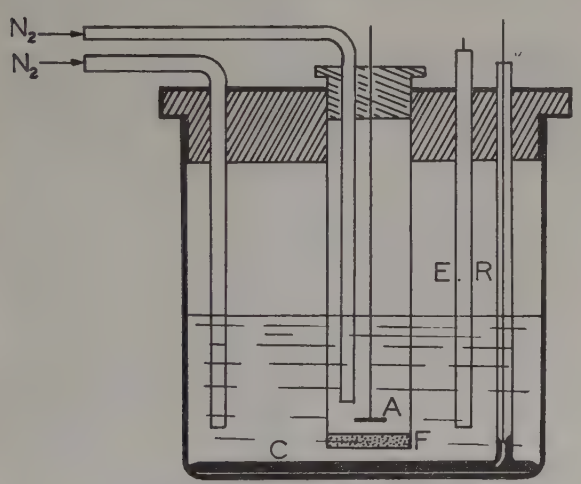


FIG. 2.

La cathode est une nappe de mercure, l'anode un disque d'argent. Une électrode de référence auxiliaire au calomel permet de contrôler le potentiel de la cathode. Deux tubes fins amènent l'azote dans chaque compartiment afin d'effectuer la désoxygénation des solutions.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Solvant : Diméthylformamide.

Electrolyte indifférent : iodure de tétraéthylammonium : 0,1 M/litre.

Anthraquinone : 10^{-2} M/litre.

Potentiel de la cathode durant l'électrolyse : 0,8 V e. c. s.

Intensité du courant : 3 mA.

Durée de l'électrolyse : 5 minutes.

La solution devient rapidement rouge foncé. Les prélèvements sont faits avec une seringue préalablement remplie d'azote et introduits dans des micro-cellules également remplies d'azote. Les micro-cellules sont alors fermées avec du vacoplast (fig. 3).

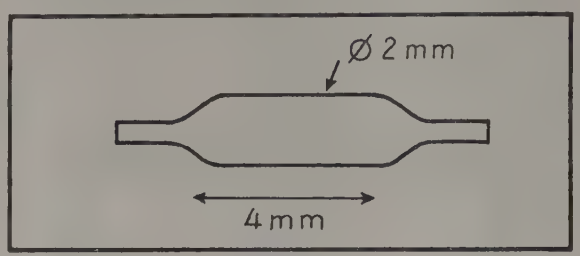


FIG. 3.

Dans ces conditions, la stabilité du produit est suffisante pour qu'une mesure de résonance à la température ordinaire puisse être faite aisément. On obtient un signal de 1,5 cm de hauteur environ. Les diverses imprécisions expérimentales ne permettent pas de faire ici une estimation intéressante du nombre de centres présents mais la présence de radicaux libres est certaine.

b) **A partir de l'anthracène.** — L'instabilité du produit de réduction issu de l'anthracène est beaucoup plus grande que dans le cas précédent, notamment au début de l'électrolyse. Nous avons voulu éviter les difficultés entraînées par le prélèvement en construisant une cellule d'électrolyse qui puisse être introduite directement dans la cavité résonnante.

La cavité résonnante dont nous disposions, n'étant pas percée de part en part, nous avons adopté la disposition représentée figure 4.

Les compartiments cathodique et anodique sont superposés et séparés par un verre fritté mobile F. Il est percé en son centre afin de laisser passer le tube d'azote destiné à la désoxygénation.

La séparation des deux compartiments n'est naturellement pas parfaite ici.

La cathode est constituée d'une goutte de mercure et l'anode est un disque d'argent percé. Le compartiment cathodique est amené à un diamètre de 4 mm avec une paroi mince inférieure à 0,5 mm afin de ne pas trop diminuer le coefficient de surtension de la cavité.

Les concentrations utilisées sont les mêmes que dans l'essai précédent.

En raison de la perturbation qu'apporterait le fil de connexion de la cathode, on ne peut faire l'électrolyse dans la cavité même. La cellule est placée dans la cavité dès que l'électrolyse est faite. Le meilleur résultat

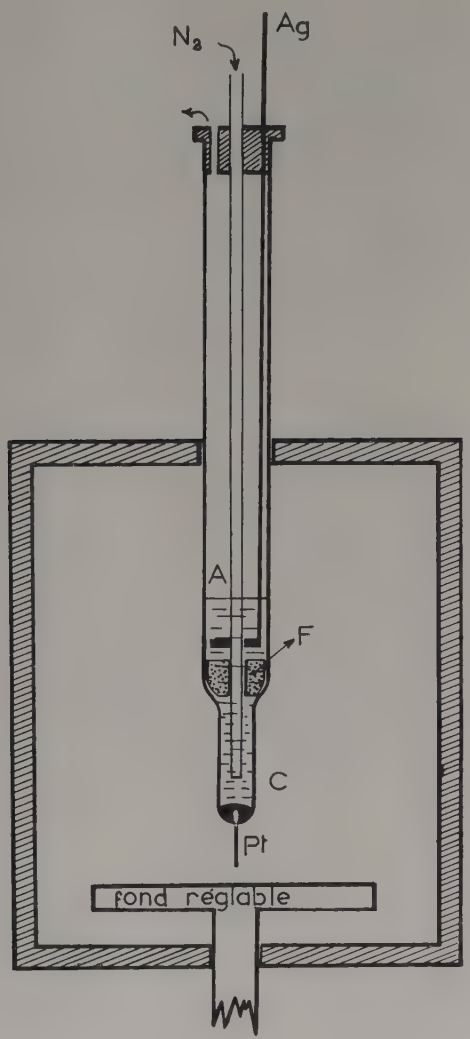


FIG. 4.

a été obtenu en refroidissant et congelant la solution électrolysée avec de l'azote liquide. On obtient un signal d'environ 1 cm de hauteur. Les conditions précaires de l'expérience ne permettent pas une mesure précise mais la présence des radicaux libres est certaine.

B. — Etude des spectres électroniques des solutions réduites

Il nous a paru que l'étude des spectres électroniques des solutions fournirait les résultats les plus précis tant en ce qui concerne la nature des produits qui apparaissent aucours de l'électrolyse qu'en ce qui concerne la cinétique de leur évolution [15].

Principe de la méthode proposée. — Nous nous sommes proposé de faire l'étude des spectres électroniques des solutions lorsqu'elles ont subi une électrolyse au potentiel de la première vague polarographique. En choisissant un milieu que l'étude polarographique conduit à supposer favorable à une lente évolution, on peut espérer en se plaçant dans des conditions opératoires convenables que cette observation sera possible.

On connaît, par ailleurs, les spectres d'un certain nombre d'anions aromatiques qui ont été préparés par voie chimique. Le principe de la méthode de préparation est le suivant : on fait réagir sous atmosphère inerte les composés aromatiques en solution dans le tétrahydrofurane ou le diméthoxane avec du sodium ou du potassium. En absence rigoureuse d'oxygène, on obtient une solution colorée stable. Suivant les proportions de réactif, on forme les ions mono- ou dinégatifs [12] [13] [14].

Nous pouvons donc en comparant les spectres que nous obtenons aux spectres des ions obtenus par voie chimique identifier éventuellement le produit de la réduction électrolytique. Cet essai s'étant montré positif, le procédé exposé constitue en outre une méthode originale pour l'étude des ions aromatiques.

Méthode expérimentale. — En raison de l'instabilité des produits initiaux et pour éviter toute cause d'erreur, nous avons réalisé une cellule qui permet de faire sans prélèvement, le spectre de la solution partiellement électrolysée.

Les composés étudiés sont électrolysés en solution dans la diméthylformamide contenant 0,1 M d'iodure de tétraéthylammonium. La réduction est effectuée à potentiel constant, contrôlé au moyen d'une électrode de référence auxiliaire.

Comme dans le cas de la polarographie classique, la cathode est en mercure, mais sa surface est de quelques centimètres carrés afin d'obtenir un courant plus intense et une concentration en produit réduit plus élevée. Cette modification dans les conditions expérimentales ne change rien au phénomène fondamental.

Cellule (fig. 5). — La cellule est composée de trois parties indépendantes dont l'assemblage se fait simplement par le contact des faces planes rodées. Cette disposition simplifie la fabrication et les nettoyages.

La partie intermédiaire comporte un verre fritté F qui empêche la diffusion des compartiments cathodique C et anodique A. Son efficience a été vérifiée avec des liquides colorés. Les capacités des deux compar-

[12] PAUL, LIPKIN et WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 116.
[13] BALK, HOIJTINK et SCHREURS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1957, **76**, 813.
[14] DE BOER et WEISSMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1957, **76**, 824.
[15] R. POINTEAU et J. FAVEDE, *C. R.*, 1960, **250**, 2556.

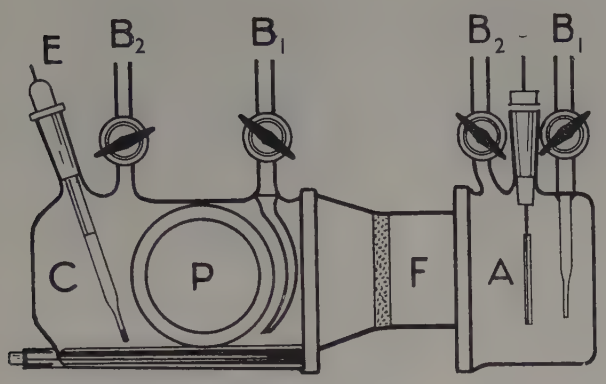


FIG. 5.

timents sont respectivement 20 et 10 cm³. L'élimination de l'oxygène dissous dans la solution est effectuée dans les deux compartiments par un barbotage d'azote rectifié amené par les tubes effilés B_1 et évacué par les tubes B_2. Sa durée est de 20 minutes.

Les électrodes sont constituées par une nappe de mercure pour la cathode et par un disque d'argent pour l'anode. Afin d'isoler l'ensemble de l'atmosphère les connexions avec l'extérieur sont réalisées par un fil de platine soudé au pyrex pour la première et par un fil d'argent traversant un bouchon rodé en téflon pour la seconde.

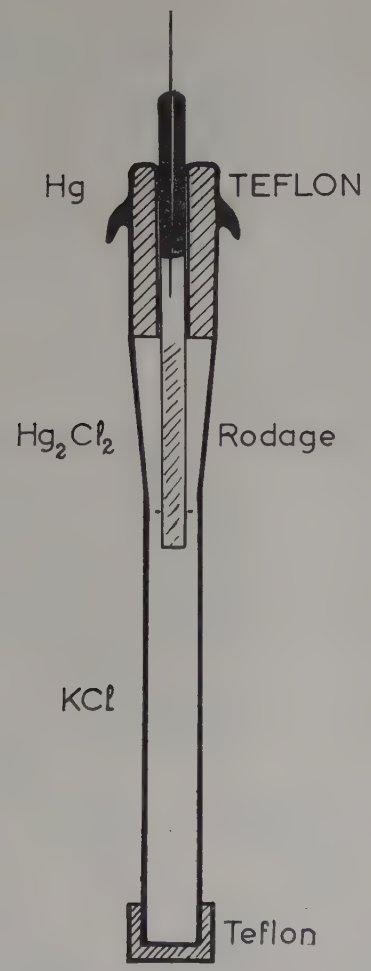


FIG. 6.

L'électrode de référence E dont l'extrémité est aussi proche que possible de la cathode est réalisée de la manière suivante (fig. 6) :

Elle est composée de deux éléments : un tube intérieur contient le mercure et le calomel qui sont maintenus par un bouchon de cellulose. Ce tube est inséré dans un deuxième rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium. La diffusion de cette solution dans la cellule doit être rigoureusement empêchée ; à cet effet, l'extrémité du tube est bouchée par de la cellulose et coiffée d'une membrane de téflon. La résistance électrique élevée d'une telle électrode n'est pas gênante à condition d'utiliser un voltmètre dont l'impédance est suffisamment élevée.

Pour permettre l'observation spectrographique, la cellule comporte deux faces planes et parallèles P dont la distance est de 20 mm.

Les spectres ont été faits avec un spectrographe enregistreur Perkin-Elmer 4 000 Å entre 2 000 et 350 mμ en utilisant ou non le double faisceau.

Mode opératoire. — On a tracé préalablement les spectres : de la diméthylformamide pure redistillée sous une pression de 2 cm de mercure, de la diméthylformamide contenant 0,1 M/litre d'iodure de tétraéthylammonium entre 2 800 et 350 mμ. Pour la longueur de cellule utilisée, il n'y a pas d'absorption appréciable entre 1 000 et 350 mμ. Aux longueurs d'onde supérieures à 1 000 mμ apparaissent les dernières harmoniques I. R. de la diméthylformamide.

Les ions que nous nous proposons d'étudier, sont colorés et en général possèdent un premier système de bandes situé entre 1 000 et 400 mμ.

L'étude de ce système se fait donc dans ce cas sans difficulté. Les bandes I. R. présentées par le solvant vers 1 200 mμ n'étant pas très importantes, on peut en en tenant compte par différence ou en utilisant le double faisceau étudier les ions qui absorbent dans cette région.

Dans la région voisine de 400 mμ se trouve, en général, le deuxième système de bande de l'ion. Le solvant et l'électrolyte ne gêneraient pas l'observation de ce système ; mais la molécule dont on étudie l'ion et qui n'est que partiellement réduite présente dans cette région son premier système de bandes qui masque le précédent.

Pour chaque composé étudié, on a tracé :

a) le spectre de la solution avant son électrolyse,
b) le spectre de la solution après l'électrolyse,
c) le spectre de la solution électrolysée après introduction d'air.

Pour la compréhension de l'allure des spectres *a* et *b* dans la région des 400 mμ, il faut tenir compte de la variation du nombre des molécules causée par la réduction. De plus, les spectres *b* peuvent également présenter des bandes dues à des produits d'évolution rapide des ions.

Conduite de l'électrolyse. — Afin de limiter la réduction à sa première étape, il est nécessaire de fixer le potentiel de la cathode à une valeur suffisamment basse et d'employer une concentration en produit réductible suffisamment forte. Les valeurs optima varient avec la nature du composé. Nous avons obtenu de bons résultats en fixant le potentiel à une valeur légèrement inférieure au potentiel de demi-palier et en utilisant des concentrations supérieures à 10^{-3} M/litre. Cette dernière valeur est une limite inférieure qu'on peut rarement franchir. Il est bon d'employer une concentration plus élevée lorsque le potentiel de réduction correspondant à la deuxième étape est situé à moins de 0,3 V du premier. Nous avons vérifié que la position des maxima spectroscopiques n'était pas affectée par la concentration utilisée.

Composés étudiés. — Nous avons étudié des composés appartenant à des séries différentes.

a) **Composés aromatiques isocycliques.** — Naphtalène, anthracène, phénanthrène, chrysène, benzophénanthrène et dérivés méthylés du benzophénanthrène.

b) **Diphényle, stilbène.**

c) **Composés aromatiques hétérocycliques.** — Acridine.

d) **Composés dérivés du fulvène.** — Benzhydrilidène fluorène, cinnamylidène fluorène, benzhylidène dibenzocycloheptatriène, fluorénylidènedibenzocycloheptatriène, biphénylène-1 diphényl-4,4 butadiène-1,3.

Etude de l'anthracène. — A titre d'exemple, nous donnerons avec quelques détails les investigations faites sur l'ion anthracène (fig. 7).

On a utilisé deux solutions dont la concentration était de 10^{-3} M/litre et de 40.10^{-3} M/litre en anthracène.

Pour la première concentration, avec l'épaisseur de solution traversée, la première bande d'absorption avant l'électrolyse commence à 400 mμ et dépasse la densité 2 à 385 mμ. Ces valeurs naturellement déplacées vers les grandes longueurs d'onde pour la deuxième concentration deviennent respectivement 420 et 395 mμ.

Durant l'électrolyse, le potentiel de la cathode est fixée à 1,85 V e. c. s., l'intensité du courant est de 3 mA. La couleur bleue de l'ion apparaît immédiatement mais reste pâle pendant les trois premières minutes. Il paraît certain que l'évolution des ions est alors beaucoup plus rapide que par la suite. Des études de cinétique permettront de préciser ce processus. Il se peut qu'il soit simplement dû à l'action de l'oxygène non éliminé ou à l'eau que peut contenir la diméthylformamide. Après cinq minutes, l'électrolyse est arrêtée : la densité optique au maximum de l'absorption est inférieure à 1,5.

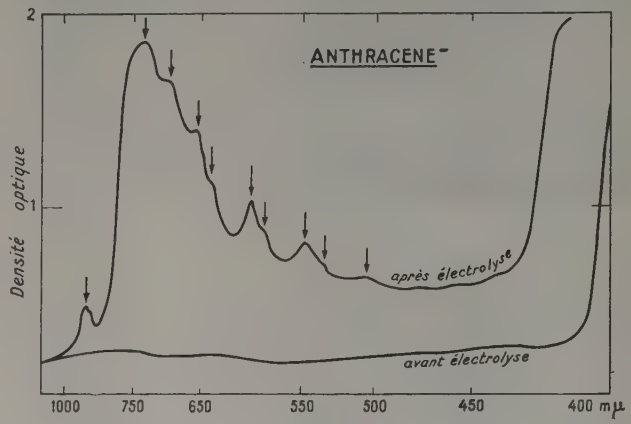


FIG. 7.

On constate que, quelle que soit la concentration initiale en anthracène et la durée de l'électrolyse, la position des divers maxima observés entre 900 et 500 mμ est inchangée. Cette région renferme un premier système de bandes. Des différences entre les deux spectres apparaissent par contre à partir de 450 mμ. Dans ce domaine, on rencontre simultanément le début de l'absorption de la molécule anthracène, qui est considérable dans ces conditions, mais variable avec la concentration, et une absorption due à un deuxième système de bandes de l'ion anthracène dont l'importance varie naturellement avec la durée de l'électrolyse. L'influence de ces deux facteurs explique l'allure des spectres dans ce domaine.

Ceci nous conduit à remarquer qu'en raison de la variation du nombre des molécules l'utilisation du double faisceau, ou la correction du spectre de l'ion par soustraction du spectre fait avant électrolyse est valable sous condition que l'absorption de la molécule soit négligeable dans le domaine étudié ou que la variation du nombre de molécules soit suffisamment faible. L'importance de ce dernier facteur est mise en évidence dans le tableau ci-dessous qui correspond aux conditions expérimentales réalisées. Dans le deuxième cas seulement, la variation est négligeable.

Concentration initiale en mol./litre	Nombre de mol. initialement présentes dans les 20 cm³	Nombre de coulombs transportés durant l'électrolyse	Nombre de mol. réduites
10^{-3} M/litre	2.10^{-5}	1	10^{-5}
40.10^{-3} M/litre	80.10^{-5}	1	10^{-5}

On possède les spectres électroniques des ions obtenus par voie chimique à partir des composés suivants.

a) **Composés à noyaux condensés.** — Naphtalène, anthracène, phénanthrène (1⁻ et 2⁻), naphtacène-triphénylène, dibenzanthracène, pyrène (1⁻ et 2⁻), pérylène (1⁻ et 2⁻), coronène (1⁻ et 2⁻).

b) **Diphényle, terphényle.**

Nous pourrons donc faire l'identification du produit obtenu par électrolyse pour les composés suivants :

Naphtalène, anthracène, phénanthrène, diphényle.

Naphtalène⁻ C		*813*	735	464		436	368	324				
(vert) E		*850*	780	470	455	435	368					
Anthracène⁻ C		892	793	*715*		663		598		548		
(bleu) E		910	—	*725*	690	653	635	592	578	547	537	507
Phénanthrène⁻ C	*1 070*	940		650	445							
(vert) E	1 160	980	730	650								
Diphényle⁻ C			*638*	616	*403*							
(vert) E			*645*		*405*							

On constate immédiatement l'identité foncière des résultats. La bande d'absorption la plus intense est en général située dans la région des grandes longueurs d'onde. Le décalage entre nos valeurs et celles que l'on trouve dans l'observation des ions préparés par voie chimique apparaît systématiquement comme plus importante dans cette région que dans la région des courtes longueurs d'onde. Il n'est pas certain que cette remarque soit significative. D'une part, avec l'appareil que nous utilisons, nous pouvons estimer à 10 mμ la précision de nos mesures dans le rouge et à 2 mμ la précision dans le bleu. D'autre part, on ne peut comparer avec certitude des mesures aussi peu nombreuses faites par des auteurs différents avec des appareillages différents.

De toute manière, on peut s'attendre à des écarts dus aux interactions avec le milieu complexe que nous utilisons.

Nouveaux résultats. — Nous avons par ailleurs étudié des composés dont les ions n'avaient pas encore été préparés et nous donnons dans les tableaux ci-après la description des spectres obtenus.

Cinnamylidène fluorène⁻ (rose).		542	505					
Benzhydrilidène dibenzocycloheptatriène⁻ (brun).	840				495	457	419	
Fluorénylidène dibenzocycloheptatriène⁻ (rose).		528		465		390		
Biphénylène 1-diphényl 4-4 butadiène 1-3⁻ (violet).	685	*557*						
Acridine⁻ (vert).	*628*	595	550	517				

Les formules des composés sont rappelées dans le tableau de la 3ᵉ partie.

Conclusion. — Nous avons demandé à deux méthodes expérimentales une information sur le mécanisme de la réduction des molécules.

La résonance paramagnétique a fourni des précisions qui, en raison surtout de la médiocre sensibilité de l'appareillage dont nous disposions alors, sont restées qualitatives. Nous avons cependant vérifié la présence de radicaux libres.

La méthode d'observation spectroscopique que nous avons préconisée et mise au point nous a permis de montrer sans ambiguïté que, dans le milieu choisi, la réduction des molécules conjuguées fait apparaître initialement des ions mononégatifs stables s'ils sont isolés de l'extérieur. Nous avons vérifié que ce résultat n'est pas atteint si le milieu contient de l'eau ou si l'oxygène peut réagir sur les ions.

Selon les vues développées dans la première partie, la connaissance des potentiels de réduction à partir des potentiels de demi-palier n'est possible que dans les

Stilbène⁻ (brun)	700		590			495	465 ?		
Chrysène⁻ (vert)	710	650			505	*473*	445	428	
Fluoranthène⁻ (ocre jaune)			595	540	512	*448*		425	
Benzo-phénanthène⁻ (brun)	*1 025*		585	555	483	465	437	406	390
1-méthyl-B. P.⁻	*965*		573	550		465	438	408	390
3-méthyl-B. P.⁻	*1 030*		585	560	487	458	437	402	378
4-méthyl-B. P.⁻	*1 000*		577	550	487	462	437	408	
5-méthyl-B. P.⁻	*1 060*		575	550	485	460	437	401	
6-méthyl-B. P.⁻	*1 045*		575	550	485	457		402	
Benzhydrilidène fluorène⁻ (vert foncé)		645		534	497	466			

cas où seule se produit l'addition d'un électron, sous réserve qu'elle soit réversible. Nous sommes ainsi conduits à retenir pour notre étude ultérieure celles des mesures polarographiques qui sont faites dans un milieu anhydre : par exemple la diméthylformamide. Nous vérifierons ensuite que les additions sont réversibles.

Indépendamment des données intéressant la polarographie, la méthode développée constitue un moyen de préparation et d'étude des molécules-ions mononégatifs plus commode qu'une méthode chimique. L'interprétation des spectres eux-mêmes est d'un abord difficile pour les molécules compliquées : un travail est en cours sur cette question.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DES POTENTIELS DE DEMI-PALIER DE MOLÉCULES CONJUGUÉES

Nous avons étudié polarographiquement 51 composés dans :

a) la diméthylformamide contenant 0,1 M/litre d'iodure de tétraéthylammonium ;

b) un milieu contenant 75 p. 100 de dioxane, 25 p. 100 d'eau, 0,175 M/litre d'iodure de tétrabutylammonium.

Les composés réductibles sont présents à la concentration de 10^{-3} M/litre, concentration à laquelle les maximums ne se rencontrent généralement pas.

Les composés à doubles liaisons conjuguées ont, jusqu'à ces derniers temps, été surtout étudiés dans des milieux non complètement anhydres. Les expérimentateurs ont le plus souvent utilisé un mélange de 50 p. 100 alcool, 50 p. 100 benzène ou un mélange de 75 p. 100 dioxane, 25 p. 100 eau. Les mesures faites dans un milieu anhydre sont assez rares. On peut admettre qu'un milieu constitué de 96 p. 100 de dioxane et de 4 p. 100 d'eau se comporte au point de vue de l'évolution de l'ion initialement formé comme un milieu anhydre. Nous avons toutefois préféré la diméthylformamide qu'on peut utiliser réellement anhydre et qui possède un meilleur pouvoir dissolvant. Nos recherches sur l'identification des produits initiaux de la réduction prouvent directement que dans un tel milieu, la réduction est limitée à l'addition d'un électron. L'analyse des vagues polarographiques montre que pour tous les composés étudiés, cette addition est réversible. D'après les résultats théoriques que nous avons rappelés, c'est donc ces potentiels de demi-palier qu'on devra identifier aux potentiels de réduction.

Nous avons également déterminé les potentiels de demi-palier dans un milieu contenant 75 p. 100 de dioxane pour vérifier et éventuellement compléter les résultats des autres auteurs.

Mode opératoire. — Le dioxane a été purifié de la manière suivante. Après une première distillation rapide, le dioxane est porté à l'ébullition sous reflux avec du sodium pendant 30 heures, puis distillé de nouveau. Les impuretés gênantes qu'il peut contenir sont des peroxydes qui se manifestent par une vague très nette. Ils se reforment assez rapidement et il faut distiller à nouveau le dioxane immédiatement avant de faire la mesure.

La diméthylformamide est simplement distillée sous une pression de 2 cm. L'absence à peu près complète d'odeur est un bon critère de sa pureté. Ce solvant se conserve plusieurs jours sans altération gênante pour les composés étudiés.

Comme électrolyte indifférent, nous avons employé indifféremment de l'iodure de tétraéthylammonium et de l'iodure de tétrabutylammonium. Les deux produits sont actuellement disponibles dans le commerce. Au début de ce travail, l'iodure de tétrabutylammonium était préparé au laboratoire par addition de l'iodure de butyle avec la tributylamine préalablement distillée. Le produit, lavé à l'acétate d'éthyle, puis dissous dans la potasse alcoolique et précipité par l'eau, est filtré et purifié par cristallisations successives dans des mélanges eau-alcool. Un produit convenablement purifié ne se décompose pas avant — 2,9 V e. c. s. L'iodure de tétraéthylammonium permet d'atteindre — 2,8 V e. c. s.

Les composés étudiés ont été, quand c'était nécessaire, purifiés par recristallisation dans les solvants convenables.

Appareillage. — La cellule de mesure comporte deux compartiments (fig. 8). Le compartiment 1 contient un solvant identique à celui qui est utilisé

pour la mesure. L'azote destiné à désoxygéner la solution traverse préalablement ce compartiment et arrive saturé en solvant dans le compartiment 2. De ce fait, la concentration de la solution n'est pas modifiée par le barbotage d'azote. Un robinet à trois voies permet de passer du barbotage au balayage de la surface. L'azote utilisé est de l'azote rectifié industriellement, qualité R. Son emploi direct permet à la suite d'un barbotage de 15 minutes de réduire de 95 p. 100 la vague de l'oxygène. Des essais de purification plus poussée par passage sur cuivre chauffé n'ont pas apporté d'amélioration.

Etant donnée la précision désirée nous avons voulu cependant vérifier que l'anode était effectivement impolarisable au cours des mesures. Ceci peut être fait en utilisant un pont de KCl communiquant par un fil d'amiante scellé au verre avec une fraction de solution elle-même séparée du corps de la solution par un verre fritté. La contamination de la solution est complètement empêchée et on mesure le potentiel de l'anode par rapport à une électrode au calomel extérieure avec un voltmètre électronique à impédance élevée. L'ensemble est thermostaté par immersion dans un bain d'eau dont la température est maintenue à 25° C ± 0,1.

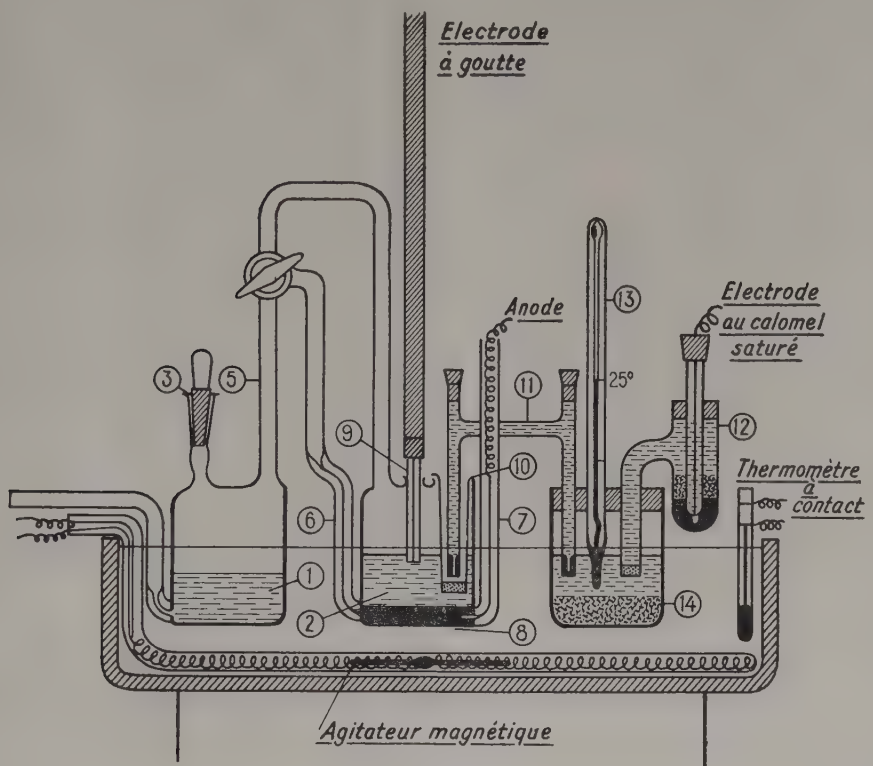


FIG. 8.

Les mesures ont toutes été faites en utilisant comme anode une large surface de mercure. On ne peut employer en polarographie que des anodes ayant une résistance négligeable. Une électrode au calomel de ce type doit avoir une large surface de contact avec la solution et il est difficile d'empêcher la diffusion du contenu de l'électrode dans la solution, où il introduit un élément (K^+) réductible gênant.

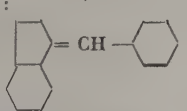
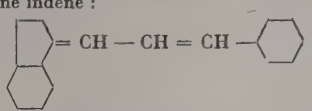
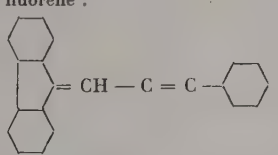
Les polarogrammes ont été faits soit avec un polarographe A. O. I. P., soit avec un polarographe Radiometer PO3K. La similitude des résultats a été vérifiée.

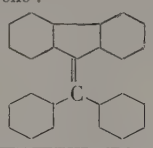
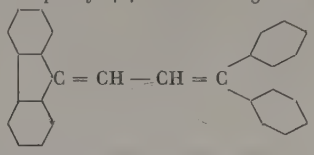
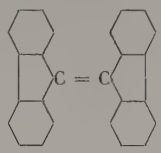
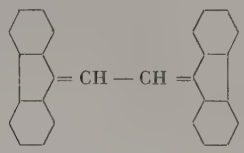
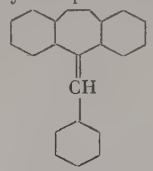
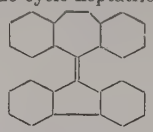
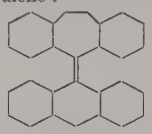
Les valeurs que nous avons obtenues sont portées dans les colonnes C. La colonne A contient les résultats de Wawzoneck et de Laitinen [25] [26] [31]. Les résultats figurant dans la colonne B sont dus à Hoijtink et ses collaborateurs [17] à [22].

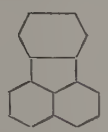
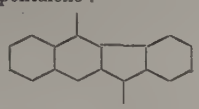
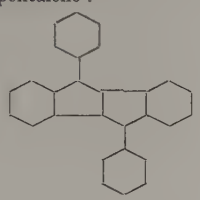
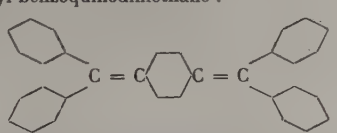
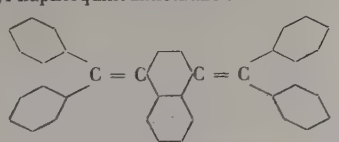
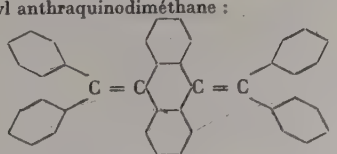
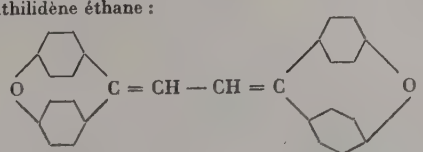
[16] A. et B. PULLMAN-BERTHIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 591.
[17] HOIJTINK et Van SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1952, **71**, 1089.
[18] HOIJTINK et Van SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1953, **72**, 691.
[19] HOIJTINK et Van SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1953, **72**, 903.
[20] HOIJTINK, Van SCHOOTEN, de BOER et AALBERSBERG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1954, **73**, 355.
[21] HOIJTINK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1954, **73**, 895.
[22] HOIJTINK, de BOER, Van der MEIJ et WEIJLAND, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 277.

HYDROCARBURES A NOYAUX CONDENSÉS ET DÉRIVÉS MÉTHYLÉS

Composé	Milieu 75 p. 100 dioxane, 25 p. 100 eau, 0,175 M IBu_4N				Milieu diméthylformamide 0,1 M IEt_4N
	A $-E_{1/2}$ V e. c. s.	B $-E_{1/2}$ V e. c. s.	C $-E_{1/2}$ V e. c. s.	$\frac{i_2}{i_1}$	C $-E_{1/2}$ V e. c. s. $\frac{i_2}{i_1}$
Naphtalène.	2,50	2,50	2,49		2,53
Acénaphtène.	2,58		2,57		2,67
Anthracène.	1,94	1,96	1,95		1,94 2,47
1-2-Benzanthracène.			2,07 2,57	1,1	2 2,41 2,54
3-Méthylbenzanthracène.			2,13 2,58	1,1	2,02 2,43 2,54
4-Méthylbenzanthracène.			2,11 2,61	1,6	2,01 2,42 2,57
5-Méthylbenzanthracène.			2,11 2,58	1,5	2,02 2,42 2,53
6-Méthylbenzanthracène.			2,13 2,58	1,25	2,02 2,43 2,53
7-Méthylbenzanthracène.			2,13 2,58	1,4	2,03 2,42 2,51
8-Méthylbenzanthracène.			2,11 2,58	1,3	2 2,42 2,54
9-Méthylbenzanthracène.			2,11 2,60	1,3	1,98 2,39 2,51
10-Méthylbenzanthracène.			2,12 2,61	1,8	1,99 2,41 2,54
1'-Méthylbenzanthracène.					2,03 2,44 2,62
2'-Méthylbenzanthracène.			2,13 2,62	1,6	2,00 2,41 2,56
3'-Méthylbenzanthracène.			2,12 2,59	1,7	2,00 2,41 2,56
Diméthyl 9-10 benzanthracène.	2,05 2,53		2,12 2,57	2,2	1,97 2,38 2,50
Tétracène.		1,58	1,60		1,58 2,12
Phénanthrène.	2,45 2,46 2,71	2,45	2,46		2,44

Composé	Milieu 75 p. 100 dioxane, 25 p. 100 eau, 0,175 M IBu_4N			Milieu diméthylformamide 0,1 M IEt_4N	
	A $-E_{1/2}$ V e. c. s.	B $-E_{1/2}$ V e. c. s.	C $-E_{1/2}$ V e. c. s. $\frac{i_2}{i_1}$	C $-E_{1/2}$ V e. c. s.	$\frac{i_2}{i_1}$
Benzo 3-4 phénanthrène.		2,49	2,27	2,20 2,66	
Méthylbenzophénanthrène.			2,27 2,58	2,20 2,64	2,05
2-Méthylbenzophénanthrène.			2,28 2,53	2,22 2,69	2,05
5-Méthylbenzophénanthrène.			2,27 2,51	2,17 2,63	
7-Méthylbenzophénanthrène.			2,27 2,52	2,22 2,69	2,38
8-Méthylbenzophénanthrène.			2,27 2,57	2,20 2,65	2
Pyrène.	2,10 2,46 2,68	2,12	2,10 2,44	2,09 2,55	
3-Méthyl pyrène.			2,15	2,09 2,59	
Triphénylène.			2,48	2,44	
Chrysène.			2,29	2,25	
Coronène.		2,04	2,085	2,04 2,57	1,70
Styrolène.	2,35		2,4	2,49	
Stilbène cis.	2,26 2,17 2,14	2,19	2,16		
Stilbène trans.		2,16	2,16	2,19 2,57	
Tétraphényl éthylène.	2,05	2,07	2,04	2,09	
Fulvènes.					
Benzylidène indène : 			1,59 1,76 2,70	1,55 1,96	0,72
Cinnamylidène indène : 			1,44 1,59 2,31	1,45 1,83	1
Cinnamylidène fluorène : 	1,46	1,46	1,47 1,60 1,89 2,66	1,44 1,87	1

Composé	Milieu 75 p. 100 dioxane, 25 p. 100 eau, 0,175 M IBu_4N			Milieu diméthylformamide 0,1 M IEt_4N	
	A	B	C	C	
	$-E_{1/2}$ V. e. c. s.	$-E_{1/2}$ V. e. c. s.	$-E_{1/2}$ V. e. c. s. $\frac{i_2}{i_1}$	$-E_{1/2}$ V. e. c. s.	$\frac{i_1}{i_2}$
Benzhydrilidène fluorène : 	1,63 2,64		1,63 2,60	1,58 1,84	0,79
Biphénylène-1 diphényl 4-4 butadiène 1-3 : 	2,64		1,48 1,86 2,65	1,45 1,77	0,885
Dibiphénylène éthylène : 	1,04	1,03	1,05 1,42 2,43 2,65	0,99 1,45	1,11
1-4 dibiphénylène butadiène : 		1,14 1,39	1,14 1,36	1,10 1,41	0,88
Dibenzo dibiphénylène éthylène :			1,01 1,43 1,81 2,28	1,00 1,44 2,19	0,95
Benzylidène dibenzo cyclo heptatriène : 			2,15 2,32	2,19 2,30	0,8
Fluorénylidène dibenzo cyclo heptatriène : 				1,76 2,51	0,37
Tétrabenzo heptafulvalène : 				2,01 2,32 2,56	1,62

Composé	Milieu 75 p. 100 dioxane, 25 p. 100 eau, 0,175 M IBu_4N			Milieu diméthylformamide 0,1 M IEt_4N	
	A $-E_{1/2}$ V. e. c. s.	B $-E_{1/2}$ V. e. c. s.	C $-E_{1/2}$ V. e. c. s. $\frac{i_2}{i_1}$	C $-E_{1/2}$ V. e. c. s.	$\frac{i_2}{i_1}$
Fluoranthène : 	1,79 2,12 2,62	1,76 1,73 1,77 2,12 2,64	1,765 2,09 2,65	1,74 2,28	0,82
Diméthyl dibenzo pentalène : 		1,49	1,56 2,15	1,47 1,93	0,83
Diphényl dibenzo pentalène : 		1,16		1,15 1,62 2,13	1,20
Composés divers.					
Tétraphényl benzoquinodiméthane : 			1,49	1,49 1,70	
Tétraphényl naphtoquinodiméthane : 			1,44	1,44 2,41	0,39
Tétraphényl anthraquinodiméthane : 			1,73 2 2,45	1,69 1,89	0,3
Dixanthilidène éthane : 		1,66	1,66 2,06	1,66 1,89 2,27	0,82
Diphényle.	2,70	2,70	2,60	2,58	

Interprétation. — L'analyse de la forme des vagues a montré que l'addition de l'électron est réversible.

Nous avons rappelé dans la première partie de ce travail qu'à condition de faire les mesures polarographiques dans un milieu suffisamment anhydre, on peut identifier $E_{1/2}$: potentiel de demi-palier et E^0 : potentiel normal du couple :

$$M + e \rightleftarrows N$$

On peut donc écrire la relation thermodynamique classique entre la variation d'enthalpie libre de la réaction et la force électromotrice du même système réversible avec les notations :

$$E_{1/2} = \frac{\Delta G^0}{\mathcal{F}}. \qquad (1)$$

Le ΔG^0 de la réaction est décomposable en plusieurs termes et on peut mettre en évidence l'affinité électronique du composé N qui est la variable la plus importante dans l'étude d'une série de composés. En appelant $[\mu_M^0]_{sol}$ le potentiel chimique d'un composé M dans la solution où il est dissous, on écrit :

$$\Delta G^0 = [\mu_M^0]_{sol} + [\mu_e^0]_{Hg} - [\mu_N^0]_{sol}.$$

En introduisant les potentiels chimiques des composés à l'état gazeux, il vient :

$$\Delta G^0 = [\mu_M^0]_{gaz} + [\mu_e^0]_{Hg} - [\mu_N^0]_{gaz} + [\Delta G^0]_{solv}$$

où $[\Delta G^0]_{solv}$ est le terme de solvatation.

On a ainsi fait apparaître l'affinité électronique :

$$A = [\mu_M^0]_{gaz} - [\mu_N^0]_{gaz}.$$

L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\mathcal{F}.E_{1/2} = A + [\mu_e^0]_{Hg} + [\Delta G^0]_{solv}.$$

Bien que les valeurs de $[\Delta G^0]_{solv}$ puissent différer d'un corps à l'autre, nous traiterons ce terme difficile à atteindre avec précision comme une constante.

On peut écrire en première approximation :

$$E_{1/2} = \frac{A}{\mathcal{F}} + C^{te}. \qquad (2)$$

Peu de méthodes expérimentales sont disponibles pour mesurer les affinités électroniques ; elles seraient d'ailleurs inutilisables pour des molécules compliquées. On peut par contre faire avec Maccoll ([29]) et Hoijtink l'hypothèse que l'addition de l'électron fourni par le circuit polarisant se fait sur le premier niveau d'énergie inoccupé de la molécule ε, niveau dont le calcul est possible par la méthode des orbitales moléculaires. On égale alors A et $-\varepsilon$.

On sait que l'énergie d'une orbitale est de la forme $\alpha + m\gamma$. α est l'énergie d'un électron π dans le champ d'un seul atome de carbone, γ est l'intégrale d'échange correspondant à deux atomes de carbone adjacents et m une racine de l'équation séculaire caractérisant chaque niveau d'énergie occupé ou libre.

Compte tenu de (3) et de (4), l'équation prend la forme :

$$E_{1/2} = \frac{-\alpha - m\gamma}{\mathcal{F}} + C^{te}. \qquad (5)$$

En appliquant par exemple cette formule au triphényl méthyle pour lequel $E_{1/2} = -1{,}05$ V et $m = 0$, on obtient $-1{,}05$ comme valeur de $-\frac{\alpha}{\mathcal{F}} + C^{te}$. L'équation (5) s'écrit alors :

$$E_{1/2} = -\frac{m\gamma}{\mathcal{F}} - 1{,}05. \qquad (6)$$

Sans discuter la valeur numérique du paramètre γ nous examinerons si la relation entre $E_{1/2}$ et m est effectivement linéaire.

Discussion. — La méthode des orbitales moléculaires est couramment utilisée dans deux approximations différentes suivant que l'on tient compte (méthode de Wheland) ([23]) ou non (méthode Hückel) ([24]) du recouvrement. La vérification de la linéarité n'est pas meilleure dans un cas que dans l'autre et nous utiliserons dans ce qui suit la méthode de Wheland. Les valeurs de m ont été prises dans la littérature quand il s'agit de composés courants ([32]) et calculées par nous-même pour des composés moins étudiés. Ces valeurs sont signalées dans le tableau suivant par un astérisque. Les valeurs des $E_{1/2}$ que nous utilisons sont celles de nos mesures.

([23]) G. W. WHELAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2025.
([24]) HÜCKEL, *Z. Physik*, 1930, **60**, 423.
([25]) WAWZONEK et LAITINEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2365.
([26]) LAITINEN et WAWZONEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1765.
([27]) WAWZONEK et FAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **68**, 2541.
([28]) GOULDEN et WARREN, *Biochem. J.*, **42**, 420, K 636.
([29]) MACCOLL, *Nature*, 1949, **163**, 178.
([30]) LYONS, *Nature*, 1950, **116**, 193.
([31]) KOLTHOFF, *Polarography*. Interscience Publishers, 1952.
([32]) PULLMAN, *Chimie théorique*.

Nom et n° du composé	Coefficient m de la première orbitale libre	$E_{1/2}$ V e. c. s.	Nom et n° du composé	Coefficient m de la première orbitale libre	$E_{1/2}$ V e. c. s.
1. Naphtalène.	— 0,7309	— 2,53	29. Coronène.	— 0,6232	— 2,04
2. Acénaphtène.	— 0,735*	— 2,67	30. Styrolène.	— 0,793	— 2,49
3. Anthracène.	— 0,462	— 1,94	31. Stilbène.	— 0,577	— 2,19
4. 1-2 benzanthracène.	— 0,510	— 2,00	32. Tétraphényl éthylène.	— 0,405	— 2,09
5. 3-Me benzanthracène.	— 0,517*	— 2,02	33. Benzylidène indène.	— 0,383*	— 1,55
6. 4-Me »	— 0,517*	— 2,01	34. Cinnamylidène indène.	— 0,355*	— 1,45
7. 5-Me »	— 0,520*	— 2,02	35. Cinnamylidène fluorène.	— 0,325*	— 1,44
8. 6-Me »	— 0,515*	— 2,02	36. Benzhydrilidène fluorène.	— 0,336*	— 1,58
9. 7-Me »	— 0,516*	— 2,03	37. Biphénylène 1 diphényl 4-4 butadiène 1-3.	— 0,251*	— 1,45
10. 8-Me »	— 0,519*	— 2,00	38. Dibiphénylène éthylène.	— 0,1671	— 0,99
11. 9-Me »	— 0,521*	— 1,98	39. 1-4 dibiphénylène butadiène.	— 0,1311	— 1,10
12. 10-Me »	— 0,522*	— 1,99	40. Dibenzo dibiphénylène éthylène.	— 0,115*	— 1,00
13. 1′-Me »	— 0,511*	— 2,03	41. Benzylidène dibenzo cyclo heptatriène.	— 0,450*	— 2,19
14. 2′-Me »	— 0,515*	— 2,00	42. Fluorénylidène dibenzocycloheptatriène.	— 0,3789	— 1,76
15. 3′-Me »	— 0,512*	— 2,00	43. Tétrabenzo heptafulvalène.	— 0,5411	— 2,01
16. Diméthyl 9-10 benzanthracène.	— 0,534*	— 1,97	44. Fluoranthène.	— 0,4088	— 1,74
17. Tétracène.	— 0,3685	— 1,58	45. Diméthyl dibenzopentalène.	— 0,1669	— 1,47
18. Phénanthrène.	— 0,7131	— 2,44	46. Diphényl dibenzopentalène.	— 0,115*	— 1,15
19. Benzo 3-4 phénanthrène.	— 0,6615	— 2,20	47. Tétraphényl benzo quinodiméthane.	— 0,452*	— 1,49
20. 1-Me benzo 3-4 phénanthrène.	— 0,662*	— 2,20	48. Tétraphényl naphto quinométhane.	— 0,470*	— 1,44
21. 2-Me »	— 0,665*	— 2,22	49. Tétraphényl anthraquinodiméthane.	— 0,491*	— 1,69
22. 5-Me »	— 0,666*	— 2,17	50. Diphényle.	— 0,855	— 2,70
23. 7-Me »	— 0,663*	— 2,22			
24. 8-Me »	— 0,664*	— 2,20			
25. Pyrène.	— 0,5007	— 2,09			
26. 3-Me pyrène.	— 0,520*	— 2,09			
27. Triphénylène.	— 0,652*	— 2,44			
28. Chrysène.	— 0,5978	— 2,25			

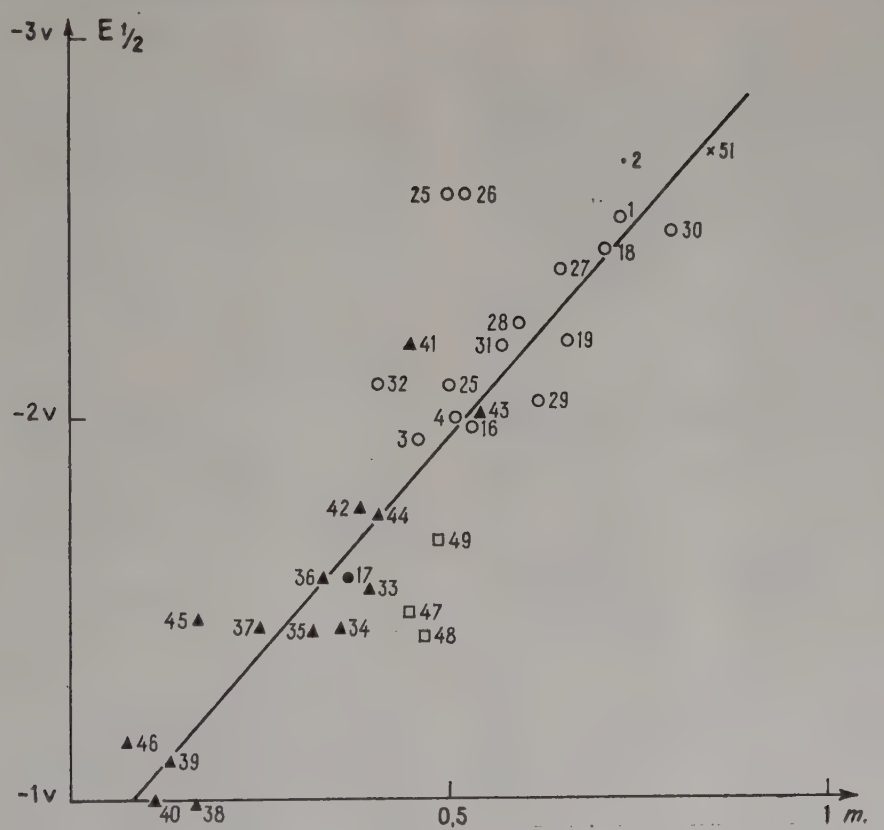


FIG. 9.

Nous avons porté sur un graphique les points représentant les couples de valeur $E_{1/2}$ et m en omettant pour ne pas alourdir le dessin, ceux qui sont relatifs aux dérivés méthylés du benzo 1-2 anthracène (composés 5 à 17) et du benzo 3-4 phénanthrène (composés 20 à 25) (fig. 9).

Pour l'ensemble des composés, la relation linéaire (6) n'est vérifiée qu'approximativement. Les résultats sont groupés autour de la droite

$$E_{1/2} = -1{,}51\, m - 1{,}05$$

avec un écart voisin de $\pm$ 10 p. 100 pour la plupart des composés. Cet écart atteint $\pm$ 25 p. 100 pour des composés tels que 41 (benzylidène dibenzocycloheptatriène) ou 47 (tétraphényl quinodiméthane). Vu les approximations de la méthode de calcul, on ne peut espérer un meilleur accord dans une comparaison directe avec des corps de structure aussi différente. La relation linéaire (6) est par contre bien vérifiée quand les composés ont des structures voisines. On peut conclure que l'hypothèse de Maccoll qui s'accorde d'ailleurs avec nos résultats expérimentaux, est ici convenablement vérifiée.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES DÉRIVÉS MÉTHYLÉS DU BENZO-1-2-ANTHRACÈNE, DU BENZO-3-4-PHÉNANTHRÈNE ET DE CERTAINS IONS NÉGATIFS DÉRIVÉS. COMPARAISON AVEC LEUR POUVOIR CANCÉROGÈNE

Parmi les molécules cancérogènes, les dérivés substitués méthylés du benzo-1-2-anthracène et du benzo-3-4-phénanthrène ont été assez abondamment étudiés. On sait que suivant la position du ou des groupements CH_3 les dérivés présentent une activité cancérogène nulle ou une activité marquée. On a donc, dans le passé, étudié diverses propriétés physico-chimiques de ces corps dans le but de mettre en évidence des corrélations éventuelles entre les propriétés physico-chimiques et le pouvoir cancérogène ; de telles corrélations pourraient éclairer le mode d'action des substances actives. Les principaux résultats obtenus ont été exposés et critiqués par A. et B. Pullman ([33]). L'ensemble est plutôt négatif. Pour ces auteurs, le pouvoir cancérogène varie parallèlement à la réactivité chimique des molécules. Nous résumerons leur point de vue.

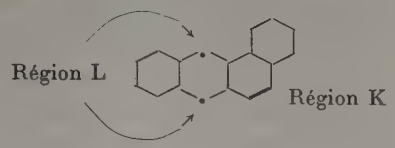
Le groupement méthyle produit toujours un effet inductif et un effet d'hyperconjugaison, c'est-à-dire un déplacement d'électrons vers le cycle. Ce transfert de charges plus ou moins important suivant la position du groupement méthyle doit faciliter les réactions électrophiles avec le cycle aromatique. C'est ce type de réactivité dans divers substitués dont la comparaison avec le pouvoir cancérogène peut être faite avec un résultat souvent positif. On peut s'adresser pour l'étude de la réactivité chimique soit à une méthode purement expérimentale, soit aux prévisions que peut fournir la chimie théorique.

L'étude expérimentale de la réactivité chimique des dérivés méthylés du benzo-1-2-anthracène et du benzo-3-4-phénanthrène est très incomplète. On a surtout étudié la fixation du tétraoxyde d'osmium, laquelle se fait effectivement avec une facilité parallèle à l'activité cancérogène, exception faite pour le Me-6-benzo-3-4-phénanthrène dont la réactivité chimique est nulle alors qu'il présente une certaine activité cancérogène. On a étudié aussi la facilité de fixation des ions Ag^+ ; on en déduit une constante d'argentation qui suit d'une manière appréciable le pouvoir cancérogène dans le cas des méthyl-benzo-1-2-anthracène. Mais aucun parallélisme n'existe dans le cas des méthyl-3-4-benzophénanthrène qui constituent un groupe mal connu.

L'étude de la réactivité chimique des composés en question au moyen des calculs de la chimie théorique a été faite en détail par A. et B. Pullman. Nous rappellerons sommairement que d'après une conclusion de ces auteurs il suffit de considérer dans les hydrocarbures polybenzéniques les caractères de deux régions qu'ils appellent L et K, dont la deuxième semble seule inter-

([33]) PULLMAN, *Cancérisation et structure électronique.*

venir pour les dérivés méthylés du benzo-1-2-anthracène.



Le paramètre théorique dont la variation se révèle parallèle au pouvoir cancérogène est la charge électrique de la région et non l'indice de valence libre qui varie dans le sens opposé. L'accord le meilleur est obtenu en utilisant les méthodes de la mésomérie de préférence à la méthode des orbitales moléculaires. Enfin, bien qu'il ne soit pas douteux que les indices dynamiques seraient plus propres à représenter la réalité, les difficultés du calcul contraignent à employer les indices statiques.

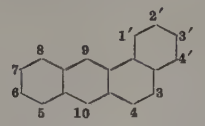
Dans ces conditions, on constate qu'en général la charge électrique — dont la variation est très faible — suit assez souvent la variation du pouvoir cancérogène. On peut tenter de rendre compte des exceptions rencontrées par des considérations d'espèce faisant, par exemple, intervenir les empêchements stériques.

Sans contester l'intérêt des résultats établis, il est utile dans ce domaine délicat d'établir le plus grand nombre possible de faits expérimentaux. Nous présentons dans ce qui suit les résultats qu'on peut tirer des méthodes polarographiques.

Nous avons étudié une série de méthyl benzo-1-2-anthracène et une série de méthyl benzo-3-4-phénanthrène, dans un milieu anhydre et dans un milieu contenant 25 p. 100 d'eau.

A

Étude polarographique des Me-benzo-1-2-anthracène en milieu anhydre



Le solvant utilisé est la diméthylformamide pure. L'électrolyte indifférent est l'iodure de tétraéthylammonium à la concentration de 0,1 M par litre. Les dérivés méthylés sont présents à une concentration de 10^{-3} M/litre. Les polarogrammes sont de bonne qualité (fig. 10). On utilise une anode en mercure dont la polarisation est $E_a = -0{,}520$ V par rapport à l'électrode au calomel saturé. On sait, d'après l'étude générale, que dans un tel milieu la mise en parallèle des potentiels de demi-palier et du pouvoir cancérogène revient à comparer la position des premiers niveaux d'énergie inoccupés à ce pouvoir.

Tous les composés présentent trois vagues dont les deux dernières sont mal séparées. On peut cependant reconnaître que la dernière est approximativement placée au potentiel de réduction du naphtalène — 2,02 V Hg. Ceci indique que les premières étapes de réduction ont fait apparaître le système conjugué du naphtalène. Il est alors probable que la réduction a commencé en 9-10. L'analyse de la forme du polarogramme montre qu'à chacune des vagues, un électron s'additionne réversiblement.

Par suite de l'absence d'ions H^+ dans le milieu, nulle

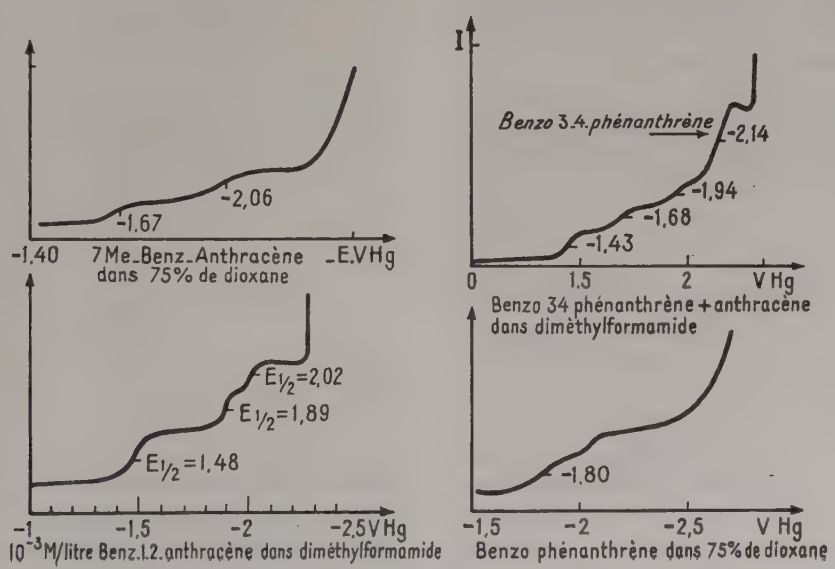


FIG. 10.

autre réaction ne peut intervenir et les trois étapes sont représentées par le schéma suivant.

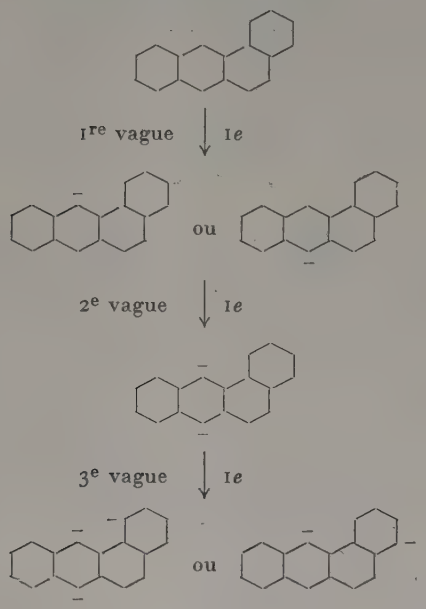


FIG. II.

Le tableau I donne les résultats de la série étudiée.

Les hauteurs des vagues sont égales compte tenu de la correction nécessitée par la variation de la masse et de la durée des gouttes. La reproductibilité des mesures est bonne et nous pouvons admettre que les potentiels de demi-palier sont connus à 0,01 V près (fig. 10). Dans ces conditions, les différences constatées entre les $E_{1/2}$ paraissent significatives. Ceci apparaît clairement sur le tableau II où l'erreur expérimentale est figurée par la longueur du trait.

Nous avons rangé dans le tableau III les composés étudiés par ordre de potentiel décroissant (en valeur négative) pour chacune des vagues et porté en regard l'activité cancérogène du composé. Les composés très actifs sont signalés par 4 croix, les composés très peu actifs par une croix, les composés inactifs par le chiffre 0. Le point d'interrogation signifie que l'activité cancérogène du composé n'est pas connue.

TABLEAU I

Résultats polarographiques des méthylbenzo-1-2-anthracène dans la diméthylformamide.

	$-E_{1/2}$ V Hg (1re vague)	$-E_{1/2}$ V Hg (2e vague)	$-E_{1/2}$ V Hg (3e vague)
Benzanthracène	1,48	1,89	2,02
3-Me	1,50	1,91	2,02
4-Me	1,49	1,90	2,05
5-Me	1,50	1,90	2,01
6-Me	1,50	1,91	2,01
7-Me	1,51	1,90	1,99
8-Me	1,48	1,90	2,02
9-Me	1,46	1,87	1,99
10-Me	1,47	1,89	2,02
1'-Me	1,51	1,92	2,10
2'-Me	1,48	1,89	2,04
3'-Me	1,48	1,89	2,04
9-10-di-Me	1,45	1,86	1,98

TABLEAU II

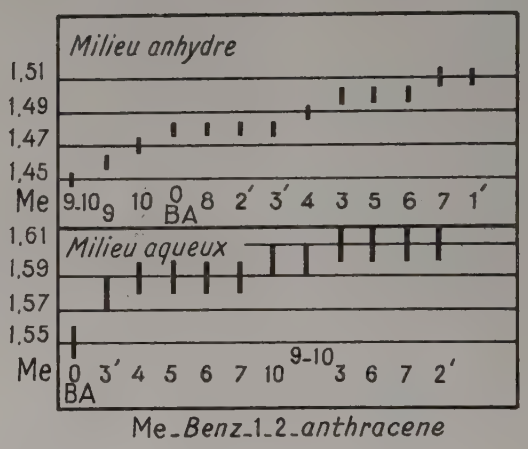


TABLEAU III

$-E_{1/2}$ (1re vague)	1,45	1,46	1,47			1,48			1,49			1,50		1,51
Composé	9-10	9	10	3'	2'	8	BA	4	3	5	6	7	1'	
Activité cancérogène	++++	++	+++	?	?	+	?	+	+	++	+	+	?	
$-E_{1/2}$ (2e vague)	1,86	1,87			1,89				1,90				1,91	1,92
Composé	9-10	9	3'	2'	10	BA	8	7	5	4	6	3	1'	
Activité cancérogène	++++	++	?	?	+++	+	+	+	++	+	+	+	?	
$-E_{1/2}$ (3e vague)	1,98		1,99		2,01			2,02				2,04		2,05	2,10
Composé	9-10	9	7	6	5	10	8	3	BA	3'	2'	4	1'	
Activité cancérogène	++++	++	+	+	++	+++	+	+	+	?	?	+	?	

On constate immédiatement qu'à l'exception du 5-Me et pour les deux premières vagues, les composés les plus cancérogènes possèdent des potentiels de réduction plus bas que les autres, c'est-à-dire selon les considérations que nous avons développées ont pour leurs électrons π un premier niveau d'énergie inoccupé plus près du niveau fondamental. Bien qu'assez frappant dans l'ensemble, l'accord reste cependant approximatif et comporte de sérieuses lacunes.

B

Etude polarographique des Me-benzo 1-2 anthracène en milieu aqueux

Le milieu utilisé est un mélange de 75 p. 100 de dioxane et de 25 p. 100 d'eau renfermant 0,175 M/litre d'iodure de tétrabutylammonium comme électrolyte indifférent. Les dérivés méthylés sont dissous à la concentration 10^{-3} M/litre. Par suite de la présence d'ions H^+ dans le milieu, le mécanisme de réduction présente des possibilités supplémentaires que nous avons précédemment exposées. Les résultats doivent être interprétés avec prudence. Rappelons les conclusions principales.

Au potentiel de la première vague, un électron est fixé par la molécule :

$$M + e \rightleftharpoons M^- . \qquad (1)$$

Le composé M^- peut réagir avec H^+ :

$$M^- + H^+ \rightarrow MH \qquad (2)$$

ou diffuser vers l'intérieur de la solution (2').

Par suite de son affinité électronique plus grande que celle de M, MH additionne immédiatement un deuxième électron :

$$MH + e \rightarrow MH^- \qquad (3)$$

le composé MH^- peut réagir avec H^+ :

$$MH^- + H^+ \rightarrow MH_2 \qquad (4)$$

ou diffuser vers l'intérieur de la solution (4').

La hauteur de la première vague est donc déterminée essentiellement par la vitesse de la réaction (2).

A un potentiel plus négatif, les ions M^- qui n'ont pas subi les réactions (2) (3) (4) peuvent fixer un deuxième électron.

Une deuxième vague apparaît :

$$M^- + e \rightarrow M^{2-} . \qquad (5)$$

L'ion formé réagit avec H^+ :

$$M^{2-} + 2\,H^+ \rightarrow MH_2 \qquad (6)$$

ou diffuse vers l'intérieur de la solution (6').

On aboutit toujours au même composé et à un même courant limite. Dans un milieu contenant 25 p. 100 d'eau, la réaction (2) est ordinairement importante et par conséquent la réaction (5) faible.

Le composé MH_2 peut naturellement donner lieu à de nouvelles réductions. Le benzo 1-2 anthracène présente deux vagues de hauteur approximativement égales situées à :

$$E_{1/2} = -\,1{,}55 \text{ V Hg} \quad \text{et} \quad E_{1/2} = -\,2{,}05 \text{ V Hg}.$$

Au potentiel de la deuxième vague peuvent être confondues une vague provenant de la réaction (5) si la réaction (2) n'est pas totale et une vague provenant de la réduction du dihydrobenzanthracène. On sait, en effet, que la première est située vers — 1,89 V Hg et que la seconde est celle du naphtalène (— 2,02 V Hg). La hauteur relative des deux vagues renseigne donc sur l'importance des deux composantes de la seconde, c'est-à-dire en définitif sur la réactivité de l'ion M^- avec H^+. Des hauteurs égales indiquent que la réaction (2) est presque totale ; la deuxième vague correspond alors à la seule réduction du squelette naphtalénique (fig. 11). Quant aux potentiels de demi-palier, la présence des ions H^+ peut amener une légère modification par rapport aux valeurs obtenues dans la diméthylformamide indépendamment du déplacement d'ensemble causé par le changement de solvant. Les perturbations apportées par les groupements méthyles se sont révélées peu sensibles à la position du groupement.

Pour les mettre en évidence nous avons recherché à l'extrême à nous assurer de la reproductibilité des mesures. Les défauts de reproductibilité proviennent le plus souvent de l'évolution du capillaire. Il est difficile de l'empêcher complètement quelles que soient les précautions prises. On a donc intérêt à ne comparer que des mesures faites à un intervalle de temps aussi court que possible. De plus la fréquence de répétition de la mesure d'un corps fournit un contrôle de la reproductibilité. Nous avons réalisé un montage qui permet de travailler dans les conditions les plus favorables. On peut faire en succession rapide les polarographies de trois composés différents, l'un d'entre eux étant repris dans chaque série de mesures comme témoin (fig. 12).

En A, l'azote se sature du solvant identique à celui qui est utilisé dans les polarographies afin que le barbotage ne modifie pas la concentration des solutions.

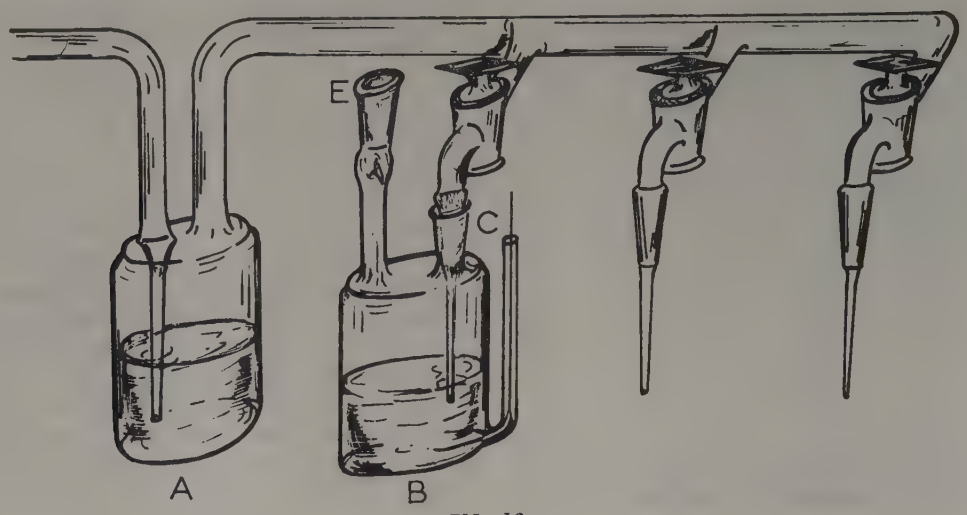


FIG. 12.

Les cellules utilisées pour la polarographie comportent deux ouvertures rodées de hauteur différente C et E qu'on utilise successivement pour la réoxygénation de la solution et le balayage de la surface. Pendant le balayage l'ouverture C sert à l'introduction du capillaire.

L'anode est une nappe de mercure connectée par l'intermédiaire d'un fil de platine soudé au pyrex.

Les résultats des mesures sont portés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

	$-E_{1/2}$ (1re vague)	$-E_{1/2}$ (2e vague)	i_2/i_1
Benzo 1-2 anthracène	1,55	2,05	1,1
3-Me	1,61	2,06	1,1
4-Me	1,59	2,09	1,6
5-Me	1,59	2,06	1,5
6-Me	1,61	2,06	1,25
7-Me	1,61	2,06	1,4
8-Me	1,59	2,06	1,3
9-Me	1,59	2,08	1,3
10-Me	1,60	2,09	1,8
1′-Me	?	?	
2′-Me	1,61	2,10	1,6
3′-Me	1,58	2,07	1,7
9-10-di-Me	1,60	2,05	2,2

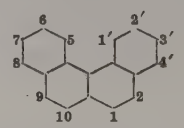
On peut finalement admettre que les $E_{1/2}$ ne sont déterminés qu'à $\pm$ 0,1 V. Les différences des potentiels de demi-palier présentées par les divers composés ne sont donc pas significatives. Ceci apparaît plus nettement sur le tableau II.

Par contre les rapports i_2/i_1 présentent des différences marquées. On peut considérer qu'ils représentent bien la réactivité de l'ion M^- avec l'ion H^+ et les mettre en parallèle avec l'activité cancérogène des composés.

Là encore, le parallélisme entre les deux groupes de propriétés n'est pas évident. Cependant il est certain que les deux composés les plus cancérogènes sont ceux qui ont des ions négatifs dont la réactivité avec les ions H^+ est minimum. Sans décider s'il y a plus ici qu'une simple coïncidence, on peut retenir le fait.

C

Etude polarographique des Me-benzo 3-4 phénanthrène en milieu anhydre



Le milieu est le même qu'en A. Les polarogrammes sont très nets et permettent de mesurer avec précision les potentiels de demi-palier et les hauteurs des

TABLEAU V

Nom du composé	9-10	10	3′	2′	4	5	7	9	8	6	3	BA
Activité cancérogène	++++	+++	—	—	+	++	+	++	+	+	+	?

Les composés sont rangés de gauche à droite dans le sens correspondant à des valeurs croissantes pour la réactivité $M^- + H^+$.

vagues (fig. 10). Afin de parfaire la précision avec laquelle on connaît les potentiels de demi-palier, les polarogrammes ont été refaits en ajoutant à chaque solution 10^{-3} M/litre d'anthracène. Ses vagues ne gênent pas l'observation des Me-benzo-phénanthrènes et jouent le rôle de témoins. La concentration des composés étudiés est toujours 10^{-3} M/litre.

Tous les composés présentent deux vagues, la deuxième étant environ trois fois plus haute que la première, plusieurs réductions surviennent probablement à ce potentiel.

Les résultats sont présentés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

	$-E_{1/2}$ (1re vague)	$-E_{1/2}$ (2e vague)
Benzo 3-4 phénanthrène	1,68	2,14
1-Me	1,68	2,12
2-Me	1,70	2,17
5-Me	1,65	2,11
7-Me	1,70	2,17
8-Me	1,68	2,13

Les différences entre les potentiels de demi-palier sont assez faibles mais la bonne précision des mesures ($\pm$ 0,005 V) les rend significatives. Elles sont comparées à l'activité cancérogène dans le tableau VII.

TABLEAU VII

$-E_{1/2}$ (1re vague)	1,65	1,68			1,70	
Nom du composé	5-Me	B. P.	1-Me	8-Me	2-Me	7-Me
Activité cancérogène	?	+	++	+	+++	+
$E_{1/2}$ (2e vague)	2,11	2,12	2,13	2,14	2,17	
Nom du composé	5-Me	1-Me	8-Me	B. P.	2-Me	7-Me
Activité cancérogène	?	++	+	+	+++	+

Aucune corrélation simple n'apparaît entre les deux groupes de propriétés.

D

Etude polarographique des Me-benzo 3-4 phénanthrène en milieu aqueux

La solution employée est la même qu'en B. Le benzo 3-4 phénanthrène et ses substitués méthylés ne donnent pas dans un tel milieu des polarogrammes bien tracés et d'une reproductibilité satisfaisante. On peut discerner une première vague dont le potentiel est voisin de — 1,82 Hg, mais en réalité il est difficile de lui assigner une hauteur bien définie. La deuxième vague est encore plus mal tracée (fig. 10). Il est vraisemblable que ces deux vagues sont le résultat apparent d'un plus grand nombre d'étapes de réduction. Si l'on considère, en effet la structure du benzo 3-4 phénanthrène on se rend compte que de nombreuses structures réductibles peuvent apparaître à des potentiels relativement voisins : phénanthrène, naphtalène, diphényle. La coexistence de ces possibilités jointe au fait que dans un tel milieu une double liaison n'est pas entièrement saturée à un potentiel unique explique l'aspect compliqué des polarogrammes. Dans ces conditions il n'est pas possible d'en tirer des conclusions quant à l'influence de la position des groupements méthyles.

E

Etude des spectres électroniques des Me-benzo 3-4 phénanthrène

Les spectres électroniques des dérivés méthylés du benzo 1-2 anthracène ont déjà été comparés au pouvoir cancérogène de ces composés et des corrélations partielles ont été établies. Nous avons étendu cette étude aux dérivés méthylés du benzo 3-4 phénanthrène.

Le solvant est le cyclohexane.

Les spectres présentent une structure fine et nous comparerons les maximums voisins de 220 et de 280 mμ au pouvoir cancérogène.

TABLEAU VIII

1er maximum (mμ)	219,5		220		221,5	223
Composé	B. P.	1	2	7	8	5
Activité cancérogène	+	++	+++	+	+	?
2e maximum (mμ)	283	284,2	284,5	285	286,5	288
Composé	B. P.	7	1	2	8	5
Activité cancérogène	+	+	++	+++	+	?

On constate qu'à la différence des Me-benzo 1-2 anthracène, aucune corrélation ne peut être ici établie entre les déplacements des λ_{max} et le pouvoir cancérogène. On peut noter que avec les Me-benzo 1-2 anthracène on constate un certain parallélisme entre le pouvoir cancérogène d'une part, les déplacements des potentiels de demi-palier et les maximums d'absorption de l'autre, aucun parallélisme n'existe avec les Me-benzo phénanthrène (tableau VIII).

F

Etude des spectres électroniques des ions négatifs dérivés des Me-benzo 3-4 phénanthrène

Nous avons obtenu et observé ces ions par la technique originale décrite dans la deuxième partie de ce travail.

Leurs solutions sont brun foncé et présentent une stabilité supérieure à celle des ions dérivés des hydrocarbures fondamentaux. Le maximum d'absorption de ces ions est situé vers 1 000 mμ et se déplace d'une manière très appréciable suivant la position du groupement méthyle. Le tableau IX permet la comparaison de la variation du λ_{max} et du pouvoir cancérogène.

TABLEAU IX

Maximum (mμ) .	950	1 010	1 020	1 025	1 030	1 040	1 050
Composé . . .	5	8	6	B. P.	7	2	1
Activité cancérogène . . .	?	+	+	+	+	+++	++

Une certaine corrélation peut être postulée ici, les composés les plus cancérogènes étant ceux dont les ions présentent l'énergie de transition la plus faible. Il n'est cependant pas possible sur des éléments aussi isolés d'attribuer des raisons profondes à ces comportements.

Ces diverses études ont fait parfois soupçonner des parallélismes. Leur caractère sporadique les rend très sujets à caution sans toutefois que leur valeur en tant que fait puisse être négligée.

CONCLUSION

Nous avons d'abord rappelé les considérations théoriques fondamentales qui permettent d'interpréter correctement les grandeurs définies à partir des courbes polarographiques. Il s'en dégage en particulier que les potentiels de demi-palier peuvent être identifiés aux potentiels de réduction si la réduction consiste dans l'addition réversible d'un électron.

Nous avons ensuite mis au point une méthode spectrographique qui permet l'observation et l'identification des produits initiaux de la réduction. Nous avons pu ainsi établir sans ambiguïté que la réduction des molécules conjuguées dans un milieu aprotique fait apparaître une molécule-ion mono-négative relativement stable. Ce résultat joint à l'analyse de la forme du polarogramme démontre que dans les conditions adoptées, la réduction consiste bien dans l'addition réversible d'un électron.

La méthode expérimentale que nous avons établie peut être employée pour la production et l'étude intrinsèque des molécules-ions. Elle présente sur les méthodes purement chimiques l'avantage d'une plus grande simplicité.

Les conclusions de ces études nous ont donc permis d'utiliser les potentiels de demi-palier de nombreuses molécules comme mesure de leurs potentiels de réduction. La comparaison de ces grandeurs aux premiers niveaux libres d'énergie de la molécule confirme d'une manière satisfaisante la relation linéaire qui avait été proposée par Maccoll.

Enfin, nous avons cherché, en nous plaçant dans les conditions de précision les meilleures, si un parallélisme pouvait être établi entre le pouvoir cancérogène de deux séries de molécules et leurs diverses propriétés polarographiques. Des corrélations peuvent parfois être constatées, mais elles demeurent partielles et il n'est pas possible actuellement d'affirmer qu'elles sont significatives.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VU ET APPROUVÉ :
Bordeaux, le 8 juillet 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. BRUS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,
Bordeaux, le 10 juillet 1962.
J. BABIN.

R. POINTEAU

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3888, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 4521. — 11-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 7**, 1962